



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Takashi KATOH et al.

Appln. No.: 09/842,086

Group Art Unit: 1756

Confirmation No.: 6947

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: April 26, 2001

For: METHINE DYE AND SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC LIGHT-SENSITIVE
MATERIAL CONTAINING THE METHINE DYE

3
P.W.
RECEIVED
OCT 03 2001
TC 1700

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

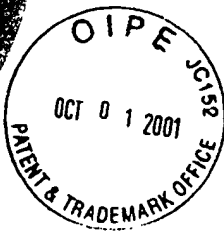
Mark Boland

Registration No. 32,197

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-128040
Japan 2000-244785
Japan 2000-268925
Japan 2000-282028

Date: October 1, 2001



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED

OCT 03 2001

TC 1700

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-128040

出 願 人

Applicant(s):

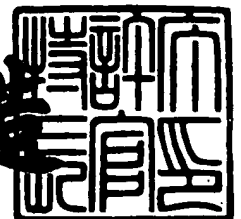
富士写真フイルム株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3047371

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-34836

【提出日】 平成12年 4月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/12

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 加藤 隆志

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108589

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 市川 利光

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

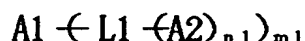
【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表される化合物。

一般式 (1)

【化 1】



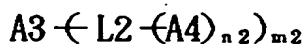
式中、A1は第 1 の発色団を、A2は第 2 の発色団を表すが、A1、A2の少なくとも 1 つはメチン鎖に関する幾何異性体が励起状態において異性化しない。L1は連結基または単結合を表す。n 1、m 1 は各々 1 から 5 までの整数である。

【請求項 2】 請求項 1 記載の化合物においてA1、A2の少なくとも 1 つはメチン鎖が架橋構造により固定されたことを特徴とする請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】 一般式 (2) で表される化合物。

一般式 (2)

【化 2】



式中、A3は第 1 の発色団を、A4は第 2 の発色団を表すが、A3、A4の少なくとも 1 つは 1 ～ 1 0 個の解離基が発色団に直接置換している。L2は連結基または単結合を表す。n 2、m 2 は各々 1 から 5 までの整数である。

【請求項 4】 請求項 3 記載の化合物において、A3、A4の少なくとも 1 つは発色団に 2 ～ 5 個の解離基が直接置換していることを特徴とする請求項 3 記載の化合物。

【請求項 5】 請求項 1 記載の化合物においてA1、A2の少なくとも 1 つは 1 ～ 1 0 個の解離基が発色団に直接置換していることを特徴とする請求項 1 記載の化合物。

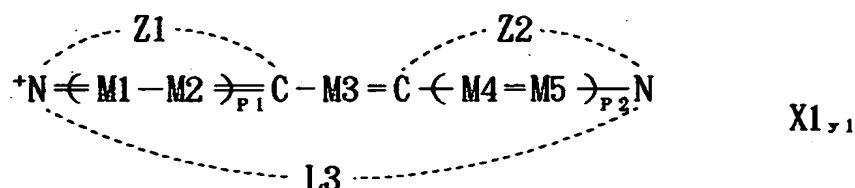
【請求項 6】 請求項 3 ～ 5 記載の化合物において、解離基がスルホン酸基であることを特徴とする請求項 3 記載の化合物。

【請求項7】請求項1～6記載の化合物において、A1、A2、A3及びA4が各々シアニン発色団であることを特徴とする請求項1～6記載の化合物。

【請求項8】請求項3記載の化合物において、A3、A4の少なくとも1つが一般式(3)または一般式(4)で表される発色団であることを特徴とする請求項3記載の化合物。

一般式(3)

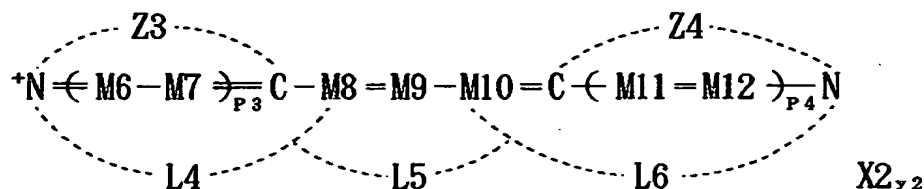
【化3】



式中、M1、M2、M3、M4及びM5は各々メチン基を表す。L3は連結基を表す。Z1及びZ2は各々5または6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、さらに縮環されていてもよい。p1及びp2は各々0または1を表す。X1は電荷均衡対イオンを表し、y1は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。

一般式(4)

【化4】



式中、M6、M7、M8、M9、M10、M11及びM12は各々メチン基を表す。L4、L5及びL6は連結基を表す。Z3及びZ4は各々5または6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、さらに縮環されていてもよい。p3及びp4は各々0または1を表す。X2は電荷均衡対イオンを表し、y2は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。

【請求項9】請求項1記載の化合物において、A2が1～10個の解離性基

が発色団に直接置換したメロシアニン発色団であり、かつ該メロシアニン発色団は全体として2～10個の解離性基を有することを特徴とする請求項1記載の化合物。

【請求項10】 請求項1～9に記載の化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項11】 分光吸収極大波長が500nm未満で光吸収強度が60以上、または分光吸収極大波長が500nm以上で光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤において、該ハロゲン化銀写真乳剤が請求項1～9記載の化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項12】 ハロゲン化銀粒子表面上に増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀写真乳剤において、該ハロゲン化銀写真乳剤が請求項1～9記載の化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項13】 請求項10～12に記載のハロゲン化銀写真乳剤において、該乳剤の増感色素による分光吸収率の最大値を A_{max} としたとき、 A_{max} の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項14】 請求項10～13に記載のハロゲン化銀写真乳剤において、該乳剤の増感色素による分光感度の最大値を S_{max} としたとき、 S_{max} の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項15】 請求項10～14に記載のハロゲン化銀写真乳剤のハロゲン化銀乳剤が、アスペクト比2以上の平板上粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の50%（面積）以上存在する乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項16】 請求項10～15に記載のハロゲン化銀写真乳剤が、セレン増感されていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項17】 請求項10～16に記載のハロゲン化銀写真乳剤が、増感色素以外のハロゲン化銀吸着性化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写

真乳剤。

【請求項 1 8】 請求項 1 0 ～ 1 7 に記載のハロゲン化銀写真乳剤のハロゲン化銀粒子において、2 層目色素の励起エネルギーが 1 層目色素へ、効率 1 0 % 以上でエネルギー移動することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項 1 9】 請求項 1 0 ～ 1 8 に記載のハロゲン化銀写真乳剤のハロゲン化銀粒子において、1 層目色素と 2 層目色素がともに J バンド吸収を示すことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項 2 0】 請求項 1 0 ～ 1 9 に記載のハロゲン化銀写真乳剤を少なくとも 1 層含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は分光増感されたハロゲン化銀写真乳剤を用いた写真感光材料に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

メチン化合物は従来からハロゲン化銀写真感光材料の分光増感色素として利用されてきた。これまでハロゲン化銀粒子の光吸収率向上技術に関して公知になっている技術を以下に示す。1 粒子あたりの光吸収率を向上させるには、増感色素のハロゲン化銀粒子への吸着密度を高めることが必要であるが、通常の分光増感色素はほぼ最密充填で単分子層で吸着し、それ以上吸着することはない。

この問題を解決する為に、これまでいくつかの提案がされてきた。P.B.Gilman, Jr.らは、Photographic Science and Engineering、第 2 0 巻、第 3 号、第 9 7 頁（1 9 7 6 年）において、1 層目にカチオン色素を吸着させ、さらに 2 層目にアニオン色素を静電力を用いて吸着させた。G.B.Birdらは米国特許第 3,622,316 号において、複数の色素をハロゲン化銀粒子に多層吸着させ、Forster 型励起エネルギー移動の寄与により増感させた。

杉本らは特開昭 63-138,341 号、同 64-84,244 号において、発光性色素からのエネルギー移動による分光増感を行った。

しかし、これらはすべてハロゲン化銀粒子に飽和吸着量以上の量の色素を吸着されようとする試みであったが、いずれも高感度化効果はあまりなく、固有減感の増大などの問題があった。

一方、2つ以上の共役していない色素発色団を共有結合で連結した2成分連結色素については、米国特許第2,393,351号、同2,425,772号、同2,518,732号、同2,521,944号、同2,592,196号または欧州特許565,083号などに記載されている。しかしこれらは光吸収率の向上をねらったものではなかった。積極的に光吸収率向上をねらったものとして、G.B.Birdらは米国特許3,622,317号、同3,976,493号において複数のシアニン発色団を有する連結型増感色素分子を吸着させて光吸収率を増やし、エネルギー移動による増感を図ったが、顕著な高感度化は得られていない。

鵜飼らは特開昭64-91134号において、少なくとも2個のスルホ基またはカルボキシ基を含む実質的に非吸着性色素を少なくとも1つハロゲン化銀上に吸着されうる分光増感色素に結合させることを提案している。

また、ビシュワカルマらは特開平6-27,578において、ハロゲン化銀に吸着性のシアニン色素と非吸着性のオキソノールを連結した2成分連結色素を使って分光増感しているが、エネルギー移動寄与による高感度化は十分起こっているとはいえない。

このように、いずれの特許や文献の方法でも十分な高感度化は達成できておらず、更なる技術開発を行う必要がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高感度なハロゲン化銀写真乳剤およびそれを用いた写真感光材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

(1) 一般式(1)で表される化合物。

一般式(1)

【0005】

【化5】



【0006】

式中、A1は第1の発色団を、A2は第2の発色団を表すが、A1、A2の少なくとも1つはメチン鎖に関する幾何異性体が励起状態において異性化しない。L1は連結基または単結合を表す。n1、m1は各々1から5までの整数である。

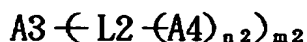
(2) (1)記載の化合物においてA1、A2の少なくとも1つはメチン鎖が架橋構造により固定されたことを特徴とする(1)記載の化合物。

(3) 一般式(2)で表される化合物。

一般式(2)

【0007】

【化6】



【0008】

式中、A3は第1の発色団を、A4は第2の発色団を表すが、A3、A4の少なくとも1つは1～10個の解離基が発色団に直接置換している。L2は連結基または単結合を表す。n2、m2は各々1から5までの整数である。

(4) (3)記載の化合物において、A3、A4の少なくとも1つは2～5個の解離基が発色団に直接置換していることを特徴とする(3)記載の化合物。

(5) (1)記載の化合物において、A1、A2の少なくとも1つは1～10個の解離基が発色団に直接置換していることを特徴とする(1)記載の化合物。

(6) (3)～(5)記載の化合物において、解離基がスルホン酸基であることを特徴とする(3)～(5)記載の化合物。

(7) (1)～(6)記載の化合物において、A1、A2、A3及びA4が各々シアニン発色団であることを特徴とする(1)～(6)記載の化合物。

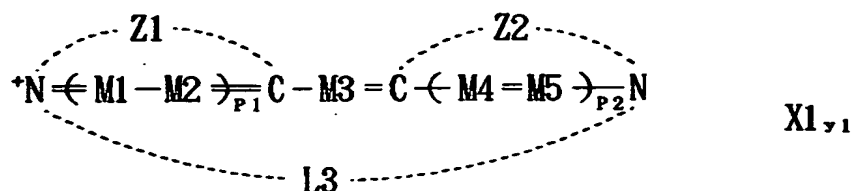
(8) (3)記載の化合物において、A3、A4の少なくとも1つが一般式(3)または一般式(4)で表される発色団であることを特徴とする(3)記載の化合

物。

一般式 (3)

【0009】

【化7】



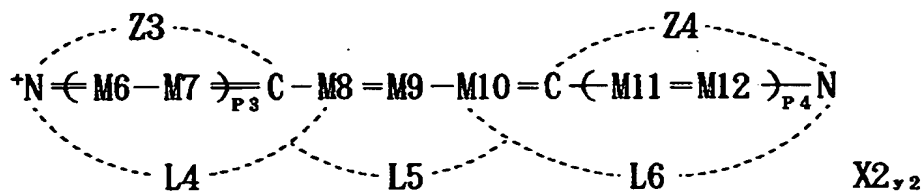
【0010】

式中、M1、M2、M3、M4及びM5は各々メチン基を表す。L3は連結基を表す。Z1及びZ2は各々5または6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、さらに縮環されていてもよい。p1及びp2は各々0または1を表す。X1は電荷均衡対イオンを表し、y1は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。

一般式 (4)

【0011】

【化8】



【0012】

式中、M6、M7、M8、M9、M10、M11及びM12は各々メチン基を表す。L4、L5及びL6は連結基を表す。Z3及びZ4は各々5または6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、さらに縮環されていてもよい。p3及びp4は各々0または1を表す。X2は電荷均衡対イオンを表し、y2は分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。

(9) (1) 記載の化合物において、A2 が 1 ～ 1 0 個の解離性基が発色団に直接置換したメロシアニン発色団であり、かつ該メロシアニン発色団は全体として 2 ～ 1 0 個の解離性基を有することを特徴とする (1) 記載の化合物。

(10) (1) ～ (9) に記載の化合物を少なくとも 1 つ含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(11) 分光吸収極大波長が 5 0 0 n m 未満で光吸収強度が 6 0 以上、または分光吸収極大波長が 5 0 0 n m 以上で光吸収強度が 1 0 0 以上のハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤において、該ハロゲン化銀写真乳剤が (1) ～ (9) 記載の化合物を少なくとも 1 つ含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(12) ハロゲン化銀粒子表面上に増感色素が多層吸着しているハロゲン化銀写真乳剤において、該ハロゲン化銀写真乳剤が (1) ～ (9) 記載の化合物を少なくとも 1 つ含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(13) (10) ～ (12) に記載のハロゲン化銀写真乳剤において、該乳剤の増感色素による分光吸収率の最大値を A_{max} としたとき、 A_{max} の 5 0 % を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が 1 2 0 n m 以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(14) (10) ～ (13) に記載のハロゲン化銀写真乳剤において、該乳剤の増感色素による分光感度の最大値を S_{max} としたとき、 S_{max} の 5 0 % を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が 1 2 0 n m 以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(15) (10) ～ (14) に記載のハロゲン化銀写真乳剤のハロゲン化銀乳剤が、アスペクト比 2 以上の平板上粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の 5 0 % (面積) 以上存在する乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(16) (10) ～ (15) に記載のハロゲン化銀写真乳剤が、セレン増感されていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(17) (10) ～ (16) に記載のハロゲン化銀写真乳剤が、増感色素以外のハロゲン化銀吸着性化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(18) (10)～(17)に記載のハロゲン化銀写真乳剤のハロゲン化銀粒子において、2層目色素の励起エネルギーが1層目色素へ、効率10%以上でエネルギー移動することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(19) (10)～(18)に記載のハロゲン化銀写真乳剤のハロゲン化銀粒子において、1層目色素と2層目色素がともにJバンド吸収を示すことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(20) (10)～(19)に記載のハロゲン化銀写真乳剤を少なくとも1層含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一般式(1)～(4)について詳細に説明する。

A1、A2、A3及びA4は、各々発色団を表わし、A1、A2の少なくとも1つはメチン鎖に関する幾何異性体が励起状態において異性化しない。また、A3、A4の少なくとも1つは発色団に解離基が少なくとも1つ直接置換している。

【0014】

ここで述べた発色団とは、理化学辞典(第四版、岩波書店、1987年)、985～986頁に記載の分子の吸収帯の主な原因となる原子団を意味し、例えばC=C、N=Nなどの不飽和結合を持つ原子団など、いかなる原子団も可能である。

【0015】

例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ポルフ

イリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素が挙げられる。

好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素などのポリメチン発色団が挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

【0016】

これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。好ましい色素の一般式としては、米国特許第5,994,051号第32～36頁記載の一般式、および米国特許5,747,236号第30～34頁記載の一般式が挙げられる。また、好ましいシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21～22欄の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているもの(ただし、 n_{12} 、 n_{15} 、 n_{17} 、 n_{18} の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは4以下))が挙げられる。

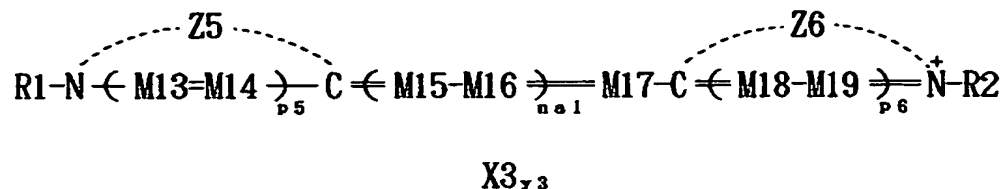
【0017】

A1、A2、A3及びA4として好ましくは、各々下記一般式(5)、(6)、(7)、又は(8)で表されるメチン色素である。

一般式(5)

【0018】

【化9】



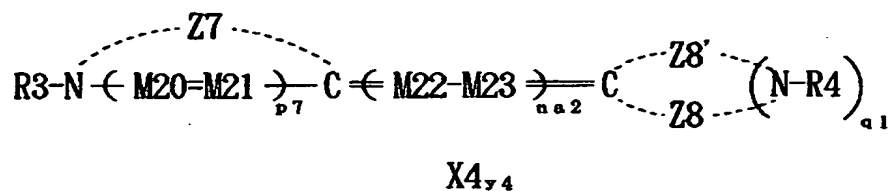
【0019】

式(5)中、M13、M14、M15、M16、M17、M18及びM19は各々メチン基を表す。p5、及びp6は0または1を表す。na1は0、1、2、3または4を表す。Z5及びZ6は各々含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していても良い。X3は電荷均衡対イオンを表し、 γ_3 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。R1及びR2はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。

一般式(6)

【0020】

【化10】



【0021】

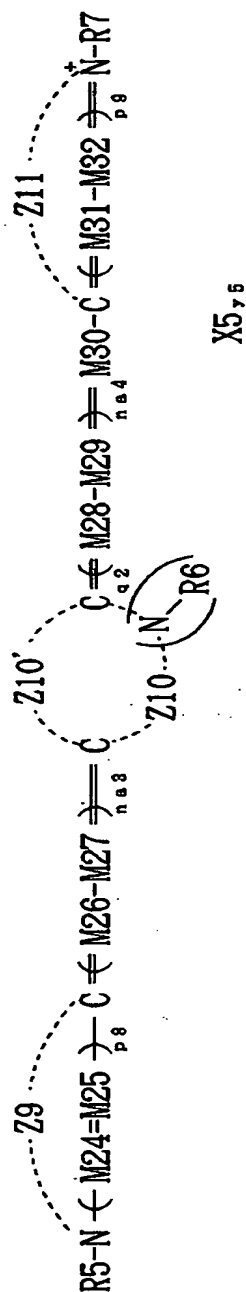
式(6)中、M20、M21、M22及びM23はメチン基を表す。p7は0又は1を表す。q1は0又は1を表わす。na2は0、1、2、3又は4を表す。Z7は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。Z8とZ8'は(N-R4) $_{q_1}$ と一緒になって複素環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。ただし、Z7、及びZ8とZ8'に環が縮環していても良い。X4は電荷均衡対イオンを表し、 γ_4 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。R3及び

R4はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。

一般式 (7)

【0022】

【化11】



【0023】

式 (7) 中、M24、M25、M26、M27、M28、M30、M31 及び M32 はメチン基

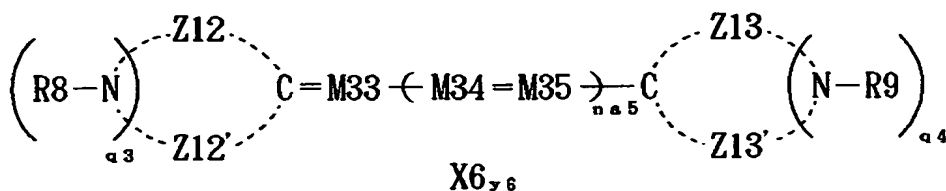
を表す。p 8 及び p 9 は 0 又は 1 を表す。q 2 は 0 又は 1 を表わす。na 3 及び na 4 は 0、1、2、3 又は 4 を表す。Z9、及び Z11 は含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。Z10 と Z10' は (N-R6) q 2 と一緒になって複素環を形成するために必要な原子群を表す。ただし、Z9、Z10 と Z10'、及び Z11 に環が縮環していても良い。X5 は電荷均衡対イオンを表し、y 5 は分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上の数を表す。R5、R6 及び R7 はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。

【0024】

一般式 (8)

【0025】

【化 12】



【0026】

式 (8) 中、M33、M34、及び M35 はメチン基を表す。q 3 及び q 4 は 0 又は 1 を表す。na 5 は 0、1、2、3 又は 4 を表す。Z12 と Z12' は (N-R8) q 3 と一緒になって、及び、Z13 と Z13' は (N-R9) q 4 と一緒になって、複素環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表す。ただし、Z12 と Z12'、及び Z13 と Z13' に環が縮環していても良い。X6 は電荷均衡対イオンを表し、y 6 は分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上の数を表す。R8、及び R9 はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。

【0027】

A1 および A3 として好ましくは、上記の一般式 (5)、(6)、(7) で表わされるメチン色素の場合であり、さらに好ましくは一般式 (5) で表わされるメチン色素の場合である。A2 および A4 として好ましくは、上記の一般式 (5)、(6)、(8) で表わされるメチン色素の場合であり、さらに好ましくは一般式 (5)

）、（６）で表わされるメチン色素の場合であり、特に好ましくは一般式（５）で表わされるメチン色素の場合である。

【0028】

以下一般式（１）～（８）で表されるメチン化合物について詳細に述べる。

【0029】

Z1、Z2、Z3、Z4、Z5、Z6、Z7、Z9、およびZ11は含窒素複素環、好ましくは5又は6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、これらに環が縮環していても良い。環としては、芳香族環、又は非芳香族環いずれでも良い。好ましくは芳香族環であり、例えばベンゼン環、ナフタレン環などの炭化水素芳香族環や、ピラジン環、チオフェン環などの複素芳香族環が挙げられる。

【0030】

含窒素複素環としてはチアゾリン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、3，3-ジアルキルインドレニン核（例えば3，3-ジメチルインドレニン）、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ〔4，5-b〕キノキサリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核などを挙げるができるが、好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3，3-ジアルキルインドレニン核（例えば3，3-ジメチルインドレニン）、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核であり、さらに好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3，3-ジアルキルインドレニン核（例えば3，3-ジメチルインドレニン）、ベンゾイミダゾール核であり、特に好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾイミダゾール核であり、最も好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核である。

【0031】

これらの含窒素複素環上の置換基をVとすると、Vで示される置換基としては

特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基と言っても良い）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

更に詳しくは、Vは、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル）、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ〔1, 2, 2〕ヘプタン-2-イル、ビスシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表すが、さらにアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。〕、アルケ

ニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビシクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ〔2, 2, 2〕オクト-2-エン-4-イル）を包含するものである。〕、アルキニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基）、アリール基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル）、複素環基（好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オ

キシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジー-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミ

ノ、*t*-ブトキシカルボニルアミノ、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、*N*-メチルーメトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*m*-*n*-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、*N*、*N*-ジメチルアミノスルホニルアミノ、*N*-*n*-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、*p*-クロロフェニルチオ、*m*-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル、*N*-アセチルスルファモイル、*N*-ベンゾイルスルファモイル、*N*-(*N*'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、*p*-メチルフェニルスルフィニル)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のア

リールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、*p*-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアシルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、*p*-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、*o*-クロロフェノキシカルボニル、*m*-ニトロフェノキシカルボニル、*p*-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*, *N*-ジメチルカルバモイル、*N*, *N*-ジ-*n*-オクチルカルバモイル、*N*-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、*p*-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフ

イニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくはは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)、を表わす。

また、環(芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環。これらは、さらに組み合わされて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナфтаセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、キノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられる。)が縮合した構造をとることもできる。

【0032】

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0033】

置換基として好ましいものは上述のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、芳香環縮合、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基である。

【0034】

Z1、Z2、Z3、Z4、Z5、Z6、Z7、Z9、およびZ11上の置換基Vとしてさらに好ま

しくは芳香族基、芳香環縮合である。

【0035】

一般式(5)、(6)、または(7)で表されるメチン色素が、A1およびA3で表される発色団を表すとき、置換基Vとしてさらに好ましくは芳香族基、芳香環縮合である。

【0036】

一般式(5)、(6)、または(7)で表されるメチン色素が、A2およびA4で表される発色団を表すとき、置換基Vとしてさらに好ましくはカルボキシ基、スルホン酸基、ヒドロキシ基であり、特に好ましくはスルホン酸基である。

【0037】

Z8とZ8' と(N-R4) q 1、Z10とZ10' と(N-R6) q 2、Z12とZ12' と(N-R8) q 3、Z13とZ13' と(N-R9) q 4は、それぞれ一緒になって、複素環、又は非環式の酸性末端基を形成するために必要な原子群を表わす。複素環(好ましくは5又は6員の複素環)としてはいかなるものでも良いが、酸性核が好ましい。次に、酸性核及び非環式の酸性末端基について説明する。酸性核及び非環式の酸性末端基は、いかなる一般のメロシアニン色素の酸性核及び非環式の酸性末端基の形をとることもできる。好ましい形においてZ8、Z10、Z12、Z13はチオカルボニル基、カルボニル基、エステル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基であり、さらに好ましくはチオカルボニル基、カルボニル基である。Z8'、Z10'、Z12'、Z13'は酸性核及び非環式の酸性末端基を形成するために必要な残りの原子群を表す。非環式の酸性末端基を形成する場合は、好ましくはチオカルボニル基、カルボニル基、エステル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基などである。

【0038】

q 1、q 3、およびq 4は0又は1であるが、好ましくは1である。

【0039】

ここでいう酸性核及び非環式の酸性末端基は、例えばジェームス(James)編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」(The Theory of the Photographic Process)第4版

、マクミラン出版社、1977年、198～200頁に記載されている。ここでは、非環式の酸性末端基とは、酸性すなわち電子受容性の末端基のうち、環を形成しないものを意味することとする。

酸性核及び非環式の酸性末端基は、具体的には、米国特許第3、567、719号、第3、575、869号、第3、804、634号、第3、837、862号、第4、002、480号、第4、925、777号、特開平3-167546号、米国特許第5,994,051号、米国特許5,747,236号などに記載されているものが挙げられる。

【0040】

酸性核は、炭素、窒素、及び／又はカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレン、及びテルル）原子からなる複素環（好ましくは5員又は6員の含窒素複素環）を形成するとき好ましく、さらに好ましくは炭素、窒素、及び／又はカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレン、及びテルル）原子からなる5員又は6員の含窒素複素環を形成するときである。具体的には、例えば次の核が挙げられる。

【0041】

2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3、5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリジン-2、5-ジオン、2-チオオキサゾリン-2、4-ジオン、イソオキサゾリン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2、4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2、4-ジチオン、イソローダニン、インダン-1、3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1、1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダゾリニウム、3-オキソインダゾリニウム、5、7-ジオキソ-6、7-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ピリミジン、シクロヘキサン-1、3-ジオン、3、4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1、3-ジオキサン-4、6-ジオン、バルピツール酸、2-チオバルピツール酸、クロマン-2、4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド[1,2-a]ピリミジン-1、3-ジオン、ピラゾロ[1,5-b]キナゾロン、ピラゾロ[1,5-a]ベンゾイミダゾール

、ピラゾロピリドン、1、2、3、4-テトラヒドロキノリン-2、4-ジオン、3-オキソ-2、3-ジヒドロベンゾ[d]チオフェン-1、1-ジオキサイド、3-ジシアノメチン-2、3-ジヒドロベンゾ[d]チオフェン-1、1-ジオキサイドの核。

【0042】

さらに、これらの核を形成しているカルボニル基もしくはチオカルボニル基を、酸性核の活性メチレン位で置換したエキソメチレン構造を有する核、及び、非環式の酸性末端基の原料となるケトメチレンやシアノメチレンなどの構造を有する活性メチレン化合物の活性メチレン位で置換したエキソメチレン構造を有する核。

【0043】

これらの酸性核、及び非環式の酸性末端基には、前述の置換基Vで示した置換基又は環が、置換していても、縮環していても良い。

【0044】

Z8とZ8' と (N-R4) q 1、Z12とZ12' と (N-R8) q 3、Z13とZ13' と (N-R9) q 4 としては好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2、4-ジオン、チアゾリジン-2、4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2、4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸である。

【0045】

Z10とZ10' と (N-R6) q 2 によって形成される複素環として好ましくは前述の Z8とZ8' と (N-R4) q 1、Z12とZ12' と (N-R8) q 3、Z13とZ13' と (N-R9) q 4 の複素環の説明で述べた酸性核からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものである。

【0046】

さらに好ましくは、前述の Z8 と Z8' と (N-R4) q 1、Z12 と Z12' と (N-R8) q 3、Z13 と Z13' と (N-R9) q 4 の具体的として挙げた酸性核からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、

【0047】

さらに好ましくはヒダントイン、2 または 4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2、4-ジオン、チアゾリジン-2、4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2、4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、特に好ましくは、ヒダントイン、2 または 4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオキソ基を除いたものであり、最も好ましくは 2 または 4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンからオキソ基、又はチオキソ基を除いたものである。

【0048】

A1 および A3 を 1 層目色素として使用する場合は、芳香族基が置換した塩基性核、又は 3 環以上縮環した塩基性核である場合が好ましい。

【0049】

ここで、塩基性核の縮環数は、例えばベンゾオキサゾール核は 2 であり、ナフトオキサゾール核は 3 である。また、ベンゾオキサゾール核がフェニル基で置換されても、縮環数は 2 である。3 環以上縮環した塩基性核としては 3 環以上縮環した多環式縮環型複素環塩基性核であればいかなるものでも良いが、好ましくは 3 環式縮環型複素環、及び 4 環式縮環型複素環が挙げられる。3 環式縮環型複素環として好ましくはナフト [2,3-d] オキサゾール、ナフト [1,2-d] オキサゾール、ナフト [2,1-d] オキサゾール、ナフト [2,3-d] チアゾール、ナフト [1,2-d] チアゾール、ナフト [2,1-d] チアゾール、ナフト [2,3-d] イミダゾール、ナフト [1,2-d] イミダゾール、ナフト [2,1-d] イミダゾール、ナフト [2,3-d] セレナゾール、ナフト [1,2-d] セレナゾール、ナフト [2,1-d] セレナゾール、インドロ [5,6-d] オキサゾール、インドロ [6,5-d] オキサゾール、インドロ [2,3-d] オキサゾール、インドロ [5,6-d] チアゾール、インドロ [6,5-d] チアゾール、インドロ [2

,3-d] チアゾール、ベンゾフロ [5,6-d] オキサゾール、ベンゾフロ [6,5-d] オキサゾール、ベンゾフロ [2,3-d] オキサゾール、ベンゾフロ [5,6-d] チアゾール、ベンゾフロ [6,5-d] チアゾール、ベンゾフロ [2,3-d] チアゾール、ベンゾチエノ [5,6-d] オキサゾール、ベンゾチエノ [6,5-d] オキサゾール、ベンゾチエノ [2,3-d] オキサゾール等が挙げられる。また、4 環式縮環型複素環として好ましくは、アントラ [2,3-d] オキサゾール、アントラ [1,2-d] オキサゾール、アントラ [2,1-d] オキサゾール、アントラ [2,3-d] チアゾール、アントラ [1,2-d] チアゾール、フェナントロ [2,1-d] チアゾール、フェナントロ [2,3-d] イミダゾール、アントラ [1,2-d] イミダゾール、アントラ [2,1-d] イミダゾール、アントラ [2,3-d] セレナゾール、フェナントロ [1,2-d] セレナゾール、フェナントロ [2,1-d] セレナゾール、カルバゾロ [2,3-d] オキサゾール、カルバゾロ [3,2-d] オキサゾール、ジベンゾフロ [2,3-d] オキサゾール、ジベンゾフロ [3,2-d] オキサゾール、カルバゾロ [2,3-d] チアゾール、カルバゾロ [3,2-d] チアゾール、ジベンゾフロ [2,3-d] チアゾール、ジベンゾフロ [3,2-d] チアゾール、ベンゾフロ [5,6-d] オキサゾール、ジベンゾチエノ [2,3-d] オキサゾール、ジベンゾチエノ [3,2-d] オキサゾール、テトラヒドロカルバゾロ [6,7-d] オキサゾール、テトラヒドロカルバゾロ [7,6-d] オキサゾール、ジベンゾチエノ [2,3-d] チアゾール、ジベンゾチエノ [3,2-d] チアゾール、テトラヒドロカルバゾロ [6,7-d] チアゾール等が挙げられる。3 環以上縮環した塩基性核として更に好ましくは、ナフト [2,3-d] オキサゾール、ナフト [1,2-d] オキサゾール、ナフト [2,1-d] オキサゾール、ナフト [2,3-d] チアゾール、ナフト [1,2-d] チアゾール、ナフト [2,1-d] チアゾール、インドロ [5,6-d] オキサゾール、インドロ [6,5-d] オキサゾール、インドロ [2,3-d] オキサゾール、インドロ [5,6-d] チアゾール、インドロ [2,3-d] チアゾール、ベンゾフロ [5,6-d] オキサゾール、ベンゾフロ [6,5-d] オキサゾール、ベンゾフロ [2,3-d] オキサゾール、ベンゾフロ [5,6-d] チアゾール、ベンゾフロ [2,3-d] チアゾール、ベンゾチエノ [5,6-d] オキサゾール、アントラ [2,3-d] オキサゾール、アントラ [1,2-d] オキサゾール、アントラ [2,3-d] チアゾール、アントラ [1,2-d] チアゾール、カルバゾロ [2,3-d] オキサゾール、カルバゾロ [3,2-d] オキサゾール、ジベンゾフロ [2,3-d] オキサゾール、ジベンゾフロ [3,2-d] オキサ

ゾール、カルバゾロ [2,3-d] チアゾール、カルバゾロ [3,2-d] チアゾール、ジベンゾフロ [2,3-d] チアゾール、ジベンゾフロ [3,2-d] チアゾール、ジベンゾチエノ [2,3-d] オキサゾール、ジベンゾチエノ [3,2-d] オキサゾール、が挙げられ、特に好ましくは、ナフト [2,3-d] オキサゾール、ナフト [1,2-d] オキサゾール、ナフト [2,3-d] チアゾール、インドロ [5,6-d] オキサゾール、インドロ [6,5-d] オキサゾール、インドロ [5,6-d] チアゾール、ベンゾフロ [5,6-d] オキサゾール、ベンゾフロ [5,6-d] チアゾール、ベンゾフロ [2,3-d] チアゾール、ベンゾチエノ [5,6-d] オキサゾール、カルバゾロ [2,3-d] オキサゾール、カルバゾロ [3,2-d] オキサゾール、ジベンゾフロ [2,3-d] オキサゾール、ジベンゾフロ [3,2-d] オキサゾール、カルバゾロ [2,3-d] チアゾール、カルバゾロ [3,2-d] チアゾール、ジベンゾフロ [2,3-d] チアゾール、ジベンゾフロ [3,2-d] チアゾール、ジベンゾチエノ [2,3-d] オキサゾール、ジベンゾチエノ [3,2-d] オキサゾールである。q₂は0又は1であるが、好ましくは1である。

【 0 0 5 0 】

R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8およびR9はアルキル基、アリール基、及び複素環基であるが、具体的には、例えば、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基（例えば置換基として前述のVが置換したアルキル基が挙げられる。好ましくはアラルキル基（例えばベンジル、2-フェニルエチル）、不飽和炭化水素基（例えばアリル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、カルボキシアルキル基（例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル）、アルコキシアルキル基（例えば、2-メトキシエチル、2-（2-メトキシエトキシ）エチル）、アリーロキシアルキル基（例えば2-フェノキシエチル、2-（1-ナフトキシ）エチル）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えばエトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル）、アリーロキシカルボニルアルキル基（例えば3-フェノキシカルボニルプロ

ピル)、アシルオキシアルキル基(例えば2-アセチルオキシエチル)、アシル
 アルキル基(例えば2-アセチルエチル)、カルバモイルアルキル基(例えば2-
 モルホリノカルボニルエチル)、スルファモイルアルキル基(例えばN,N-
 ジメチルスルファモイルメチル)、スルホアルキル基(例えば、2-スルホエチ
 ル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-[3-ス
 ルホプロポキシ]エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホブ
 ロポキシエトキシエチル)、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基(例え
 ば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル
)、複素環置換アルキル基(例えば2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エ
 チル、テトラヒドロフルフリル)、アルキルスルホニルカルバモイルアルキル基
 (例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル基)、アシルカルバモイルアルキ
 ル基(例えばアセチルカルバモイルメチル基)、アシルスルファモイルアルキル
 基(例えばアセチルスルファモイルメチル基)、アルキルスルフォニルスルファ
 モイルアルキル基(例えばメタンスルフォニルスルファモイルメチル基)}、炭
 素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から
 8の無置換アリール基(例えばフェニル基、1-ナフチル基)、炭素数6から2
 0、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の置換アリ
 ール基(例えば置換基の例として挙げた前述のVが置換したアリール基が挙げら
 れる。具体的にはp-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロ
 フェニル基などが挙げられる。)、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から
 10、さらに好ましくは炭素数4から8の無置換複素環基(例えば2-フリル基
 、2-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、
 3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、
 2-ピリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-(1,3,5-トリアゾリル)
 、3-(1,2,4-トリアゾリル)、5-テトラゾリル)、炭素数1から20、好ま
 しくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の置換複素環基(例
 えば置換基の例として挙げた前述のVが置換した複素環基が挙げられる。具体的
 には5-メチル-2-チエニル基、4-メトキシ-2-ピリジル基などが挙げら
 れる。)が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

一般式 (5)、(6)、(7)、または (8) で表されるメチン色素が、A1 および A3 で表される発色団を表すとき、R1 ~ R9 として好ましくは上述の無置換アルキル基、置換アルキル基 (例えば、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、アラルキル基、アリーロキシアルキル基) である。

【 0 0 5 2 】

一般式 (5)、(6)、(7)、または (8) で表されるメチン色素が、A2 および A4 で表される発色団を表すとき、R1 ~ R9 として好ましくは、無置換アルキル基、置換アルキル基であり、さらに好ましくはアニオン性の置換基を持つアルキル基 (例えばカルボキシアルキル基、スルホアルキル基) であり、さらに好ましくはスルホアルキル基である。

【 0 0 5 3 】

M1 ~ M35 はそれぞれ独立にメチン基を表す。M1 ~ M35 で表されるメチン基は置換基を有していても良く、置換基としては前述の V が挙げられる。例えば置換又は無置換の炭素数 1 から 15、好ましくは炭素数 1 から 10、特に好ましくは炭素数 1 から 5 のアルキル基 (例えば、メチル、エチル、2-カルボキシエチル)、置換または無置換の炭素数 6 から 20、好ましくは炭素数 6 から 15、更に好ましくは炭素数 6 から 10 のアリール基 (例えばフェニル、o-カルボキシフェニル)、置換または無置換の炭素数 3 から 20、好ましくは炭素数 4 から 15、更に好ましくは炭素数 6 から 10 の複素環基 (例えば N, N-ジメチルバルビツール酸基)、ハロゲン原子、(例えば塩素、臭素、沃素、フッ素)、炭素数 1 から 15、好ましくは炭素数 1 から 10、更に好ましくは炭素数 1 から 5 のアルコキシ基 (例えばメトキシ、エトキシ)、炭素数 0 から 15、好ましくは炭素数 2 から 10、更に好ましくは炭素数 4 から 10 のアミノ基 (例えばメチルアミノ、N, N-ジメチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジノ)、炭素数 1 から 15、好ましくは炭素数 1 から 10、更に好ましくは炭素数 1 から 5 のアルキルチオ基 (例えばメチルチオ、エチルチオ)、炭素数 6 から 20、好ましくは炭素数 6 から 12、更に好ましくは炭素数 6 から 10 のアリールチオ基 (例えばフェニルチオ、p-メチルフェニルチオ) などが挙げられる

。また他のメチン基と環を形成してもよく、もしくはZ1～Z13、R1～R9と共に環を形成することもできる。M1～M35として好ましくは、無置換メチン基である。

【0054】

na1、na2、na3、na4およびna5はそれぞれ独立に0、1、2、3または4を表す。好ましくは0、1、2、3であり、更に好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは0、1である。na1、na2、na3、na4およびna5が2以上の時、メチン基が繰り返されるが同一である必要はない。

【0055】

p1、p2、p3、p4、p5、p6、p7、p8、およびp9はそれぞれ独立に0または1を表す。好ましくは0である。

【0056】

X1、X2、X3、X4、X5、およびX6は色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン (H^+)、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン）などの無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、1, 8-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムイオン）などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン（例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリアルスルホン酸イオン（例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン）、アリアルジスルホン酸イオン（例えば1, 3-ベンゼンスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。また、 CO_2^- 、 SO_3^- は、対イオンとして水素イオンを持

つときは CO_2H 、 SO_3H と表記することも可能である。

【0057】

y 1、y 2、y 3、y 4、y 5 および y 6 は電荷を均衡させるのに必要な 0 以上の数を表し、好ましくは 0～4 の数であり、さらに好ましくは 0～1 の数であり、分子内で塩を形成する場合には 0 である。

【0058】

A1、A2の少なくとも 1 つはメチン鎖に関する幾何異性体が励起状態において異性化しない。A2に関してメチン鎖に関する幾何異性体が励起状態において異性化しないことが好ましい。A1及びA2に使用できる発色団は蛍光性化合物であることが好ましく、その構造に特に制限はないが、例えば、Richard P. Haugland 著、Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals, 第 6 版、Molecular Probes 社、1996 年、第 1 章、第 1 頁～第 46 頁に記載されている化合物などが挙げられる。好ましくは、ポリメチン発色団であり、特に好ましくはシアニン発色団である。シアニン発色団の具体例としては、例えば、米国特許第 5268486 号に記載のものが挙げられる。メチン化合物の蛍光量子収率はメチン鎖に関する幾何異性体の構造に依存し、一般に all-trans 構造はメチン鎖の 1 部が cis 構造であるものより蛍光量子収率が高い。そして、メチン化合物の蛍光量子収率は、励起状態においてメチン鎖に関する幾何異性体が異性化（特に、all-trans 構造からメチン鎖の 1 部が cis 構造であるものへの変化）すると低下することが知られている。よって、高い蛍光量子収率を有するメチン化合物としては、メチン鎖に関する幾何異性体が励起状態で異性化しないものが望ましい。例えば、Photographic Science and Engineering、第 19 巻、第 5 号、273 頁、1975 年、Journal of Physics Chemistry、第 99 巻、第 8516 頁、1995 年に詳細が報告されている。

本発明の化合物としてはメチン鎖に関する幾何異性体が励起状態で異性化しないものが好ましく、励起状態における異性化を防止する方法としては、架橋構造の利用が挙げられる。中でもメチン鎖が all-trans 構造となるように固定されたメチン化合物が好ましい。そのような架橋構造を有するメチン化合物としては、例えば英国特許第 6 1 0 0 6 4 号、第 6 1 8 8 8 9 号、米国特許第 4490463 号、第 2 541400 号、第 3148187 号に記載の構造が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

A3、A4の少なくとも1つは1～10個の解離基が直接置換している。A4がシアニン発色団の場合、好ましい個数は2～5個である。特に好ましくは2個である。A4がメロシアニン発色団の場合、直接置換する解離基の個数は1～4個が好ましい。A4全体として解離基が2～5個存在していることが好ましく、特に好ましくはA4全体として解離基を2個有している場合である。

解離基とは、プロトンを解離してアニオン種が生成する官能基を意味し、たとえば、活性メチレン基、ヒドロキシ基、チオール基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、スルファト基、スルホニルカルバモイル基、スルホニルスルファモイル基、カルボニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基などが挙げられる。好ましくは、ヒドロキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基であり、特に好ましくはスルホン酸基である。

【 0 0 6 0 】

本発明において、一般式(1)あるいは(2)で表される化合物がハロゲン化銀粒子に吸着した場合には、A2あるいはA4はハロゲン化銀に直接吸着していない発色団であることが好ましい。

すなわち、A2あるいはA4のハロゲン化銀粒子への吸着力は各々A1あるいはA3よりも弱い方が好ましい。さらに、ハロゲン化銀粒子への吸着力の序列は、 $A2 > L1 > A1$ あるいは $A4 > L2 > A3$ となっている場合が最も好ましい。

【 0 0 6 1 】

上記のように、A1あるいはA3はハロゲン化銀粒子への吸着性を持つ増感色素部分であることが好ましいが、物理吸着、または化学吸着いずれによって吸着させても構わない。

【 0 0 6 2 】

A2あるいはA4はハロゲン化銀粒子への吸着性が弱く、また発光性色素の場合が好ましい。

【 0 0 6 3 】

さらにA1あるいはA3のハロゲン化銀写真感光材料中における吸収極大波長が各々A2あるいはA4の吸収極大波長よりも長波長であることが好ましい。さらに、A2

あるいはA4の発光が各々A1あるいはA3の吸収と重なることが好ましい。また、A1あるいはA3はJ-会合体を形成した方が好ましい。さらに、本発明の化合物が所望の波長範囲に吸収および分光感度を有するためには、A2あるいはA4もJ会合体を形成していることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

本発明において、ハロゲン化銀粒子に色素発色団が多層に吸着している場合、ハロゲン化銀粒子に直接吸着している、いわゆる1層目の色素発色団と2層目以上の色素発色団の還元電位、及び酸化電位はいかなるものでも良いが、1層目の色素発色団の還元電位が2層目以上の色素発色団の還元電位の値から0.2vを引いた値よりも、貴であることが好ましい。

【 0 0 6 5 】

還元電位、及び酸化電位の測定は、種々の方法が可能であるが、好ましくは、位相弁別式第二高調波交流ポーラログラフイーで行う場合であり、正確な値を求めることができる。なお、以上の位相弁別式第二高調波交流ポーラログラフイーによる電位の測定法はジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (Journal of Imaging Science)、第30巻、第27頁(1986年)に記載されている。

A1あるいはA3の還元電位が各々A2あるいはA4の還元電位の値から0.2vを引いた値よりも、貴であることが好ましい。

【 0 0 6 6 】

L1及びL2は各々連結基(好ましくは2価の連結基)または単結合を表す。L3、L4、L5及びL6は連結基を表す。この連結基は、好ましくは炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子又は原子団からなる。好ましくはアルキレン基(例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン)、アリーレン基(例えばフェニレン、ナフチレン)、アルケニレン基(例えば、エテニレン、プロペニレン)、アルキニレン基(例えば、エチニレン、プロピニレン)、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、-N(Va)- (Vaは水素原子、又は一価の置換基を表わす。

一価の置換基としては後述のVが挙げられる。)、複素環2価基(例えば、6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル基、ピリミジン-2, 4-ジイル基、キノキサリン-2, 3-ジイル基)を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数0以上100以下、好ましくは炭素数1以上20以下の連結基を表す。

【0067】

上記の連結基は、更に前述のVで表わされる置換基を有しても良い。また、これらの連結基は環(芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環)を含有しても良い。

【0068】

更に好ましくは炭素数1以上10以下のアルキレン基(例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン)、炭素数6以上10以下のアリーレン基(例えばフェニレン、ナフチレン)、炭素数2以上10以下のアルケニレン基(例えばエテニレン、プロペニレン)、炭素数2以上10以下のアルキニレン基(例えばエチニレン、プロピニレン)、エーテル基、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基を1つ又はそれ以上組み合わせて構成される炭素数1以上10以下の2価の連結基である。これらは、前述のVで置換されていても良い。

【0069】

L1 及びL2として、好ましくはアミド結合、エステル結合、エーテル結合を介したアルキレン基、アリーレン基であり、特に好ましくはアミド結合、エステル結合を介したアルキレン基である。

L3、L4、L5及びL6として、好ましくはアルキレン基(エチレン、プロピレン、ブチレン)であり、特に好ましくはエチレン、プロピレンである。

【0070】

n_1, n_2, m_1, m_2 は各々1から5までの整数である。好ましくは $n_1 = n_2 = m_1 = m_2 = 1$ の場合である。

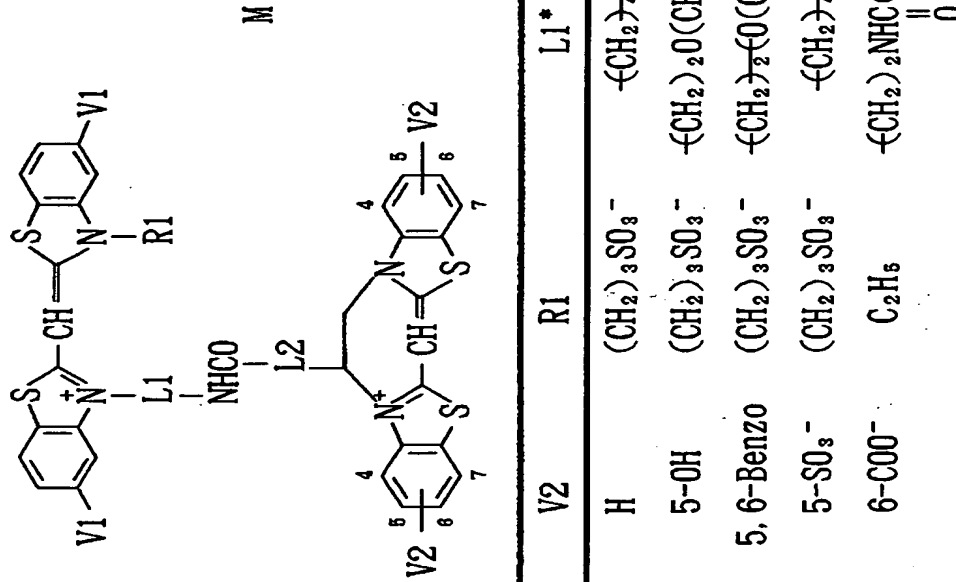
【0071】

以下に本発明の化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものでは

ない。

【0072】

【化13】

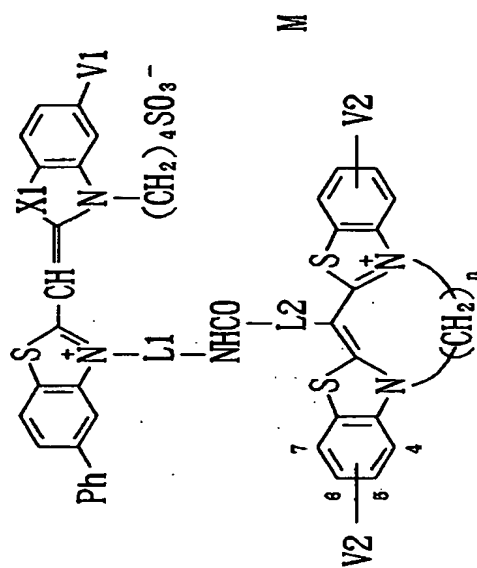


| 色素No. | V1 | V2 | R1 | L1* | L2 | M |
|-------|----|--------------------|--------------------------------|---|-------------------|---------------------------------------|
| I-1 | Ph | H | $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ | $-(\text{CH}_2)_4-$ | - | 2Cl^- |
| I-2 | Ph | 5-OH | $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ | $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ | CH_2 | Cl^- |
| I-3 | Cl | 5,6-Benzo | $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ | $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ | - | Br^- |
| I-4 | Ph | 5- SO_3^- | $(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ | $-(\text{CH}_2)_4-$ | - | $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ |
| I-5 | Br | 6- COO^- | C_2H_5 | $-(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ | $(\text{CH}_2)_3$ | - |

* 左側がN⁺原子に、右側がNHCOに連結することを意味する。(以下同じ)

【0073】

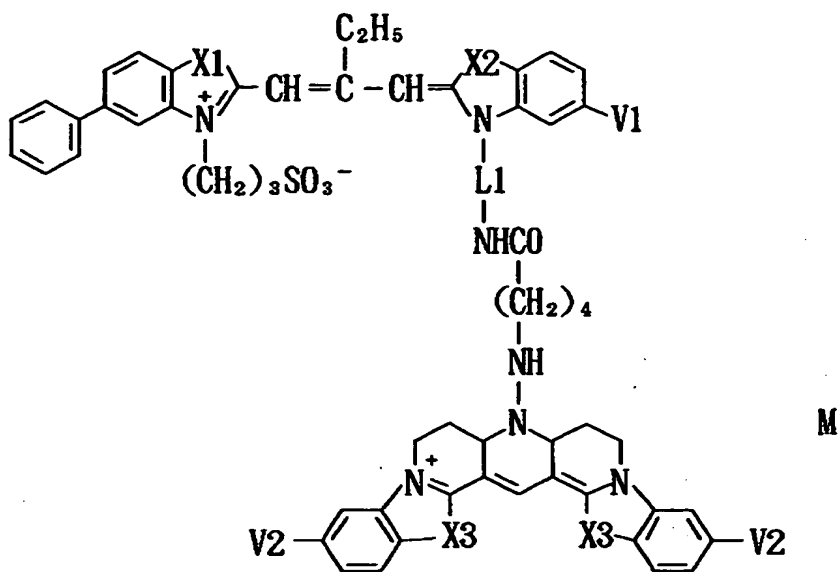
【化 14】



| 色素No. | X1 | V1 | V2 | n | L1* | L2 | M |
|-------|------------------|---------------|-------------------|---|--|---------------------------|---------------------------------------|
| I-6 | S | Ph | H | 2 | $\text{-(CH}_2\text{)}_4$ | $\text{-(CH}_2\text{)}_5$ | Cl^- |
| I-7 | O | Ph | | 3 | $\text{-(CH}_2\text{)}_3$ | $\text{-(CH}_2\text{)}_3$ | $\text{HN(C}_2\text{H}_5\text{)}_3^+$ |
| I-8 | -CH=CH- | CH_3 | 6-SO_3^- | 2 | $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{O(CH}_2\text{)}_2$ | $\text{-(CH}_2\text{)}_5$ | Na^+ |
| I-9 | S | Cl | 5-SO_3^- | 2 | $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{NHC(=O)CH}_2$ | CH_2 | " |

【0074】

【化 1 5】

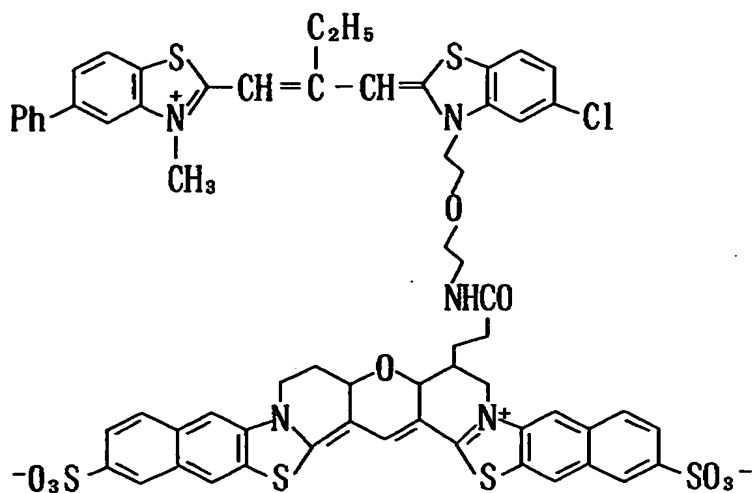


| 色素No. | X1 | X2 | X3 | V1 | V2 | L1* | M |
|-------|----|----|----|----|------------------------------|--------------|---|
| I-10 | 0 | S | 0 | Cl | | $-(CH_2)_4-$ | Na ⁺ |
| I-11 | S | S | S | Br | SO ₃ ⁻ | $-(CH_2)_6-$ | H ⁺ N(C ₂ H ₅) ₃ |

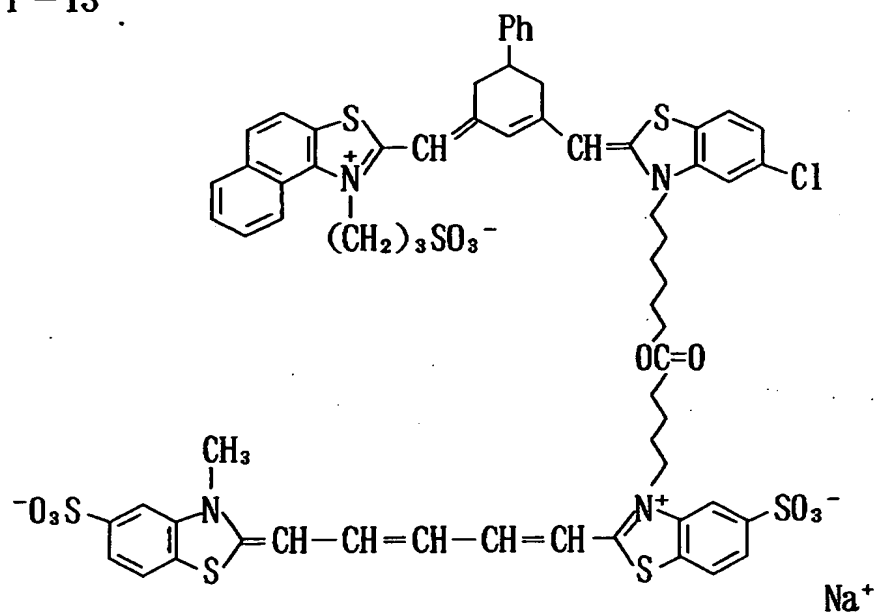
【0 0 7 5】

【化 16】

I-12

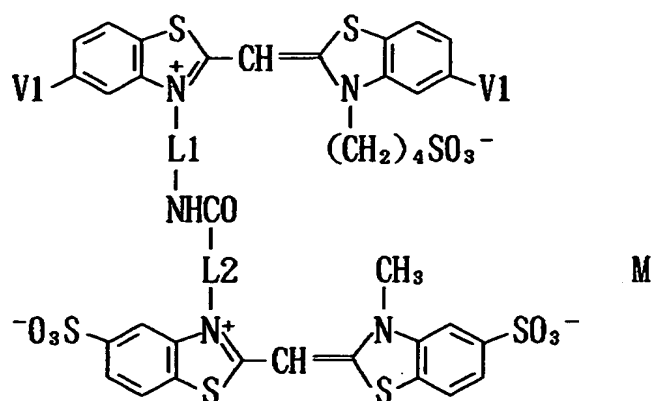


I-13



【0076】

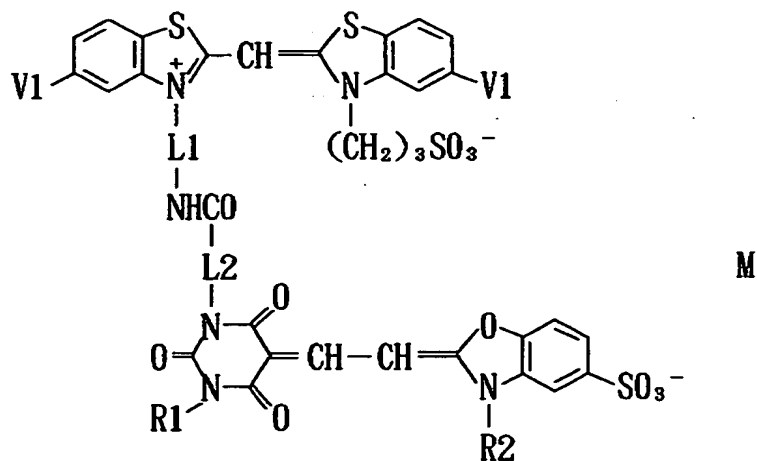
【化 17】



| 色素No. | V1 | L1* | L2 | M |
|-------|----|-----------------------|--------------|------------------|
| I-14 | Cl | $-(CH_2)_6-$ | $-(CH_2)_4-$ | Na^+ |
| I-15 | Ph | $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$ | $-(CH_2)_2-$ | $HN^+(C_2H_5)_3$ |

【0077】

【化 18】



| 色素No. | V1 | R1 | R2 | L1* | L2 | M |
|-------|----|------------------|------------------|--------------|-----|-------------------|
| I-16 | Cl | CH3 | $(CH_2)_3SO_3^-$ | $-(CH_2)_4-$ | CH2 | $2Na^+$ |
| I-17 | Ph | $(CH_2)_3SO_3^-$ | C2H5 | $-(CH_2)_4-$ | CH2 | $2HN^+(C_2H_5)_3$ |

【0078】

本発明の化合物は、たとえば下記の文献中に記載の方法に準じて実施することができる。

F.M.Harmer著、Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds、John&Wiley&Sons、New York、London、1964年刊、D.M.Sturmer 著、Heterocyclic Compounds— Special Topics in Heterocyclic Chemistry、第18章、第14節、第482から515頁、John&Wiley&Sons、New York、London、1977年刊、

【0079】

本発明において光吸収強度とは、単位粒子表面積あたりの増感色素による光吸収面積強度であり、粒子の単位表面積に入射する光量を I_0 、該表面で増感色素に吸収された光量を I としたときの光学濃度 $\text{Log} (I_0 / (I_0 - I))$ を波数 (cm^{-1}) に対して積分した値と定義する。積分範囲は 5000 cm^{-1} から 35000 cm^{-1} までである。

【0080】

本発明にかかわるハロゲン化銀写真乳剤は、分光吸収極大波長が 500 nm 以上の粒子の場合には光吸収強度が 100 以上、分光吸収極大波長が 500 nm 未満の粒子の場合には光吸収強度が 60 以上のハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子投影面積の $1/2$ 以上含むことが好ましい。また、分光吸収極大波長が 500 nm 以上の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは 150 以上、さらに好ましくは 170 以上、特に好ましくは 200 以上、であり、分光吸収極大波長が 500 nm 未満の粒子の場合には、光吸収強度は好ましくは 90 以上、さらに好ましくは 100 以上、特に好ましくは 120 以上である。上限は特にないが、好ましくは 2000 以下、さらに好ましくは 1000 以下、特に好ましくは 500 以下である。

また分光吸収極大波長が 500 nm 未満の粒子に関しては、分光吸収極大波長は 350 nm 以上であることが好ましい。

【0081】

光吸収強度を測定する方法の一例としては、顕微分光光度計を用いる方法を挙げることができる。顕微分光光度計は微小面積の吸収スペクトルが測定できる装

置であり、一粒子の透過スペクトルの測定が可能である。顕微分光法による一粒子の吸収スペクトルの測定については、山下らの報告（日本写真学会、1996年度年次大会講演要旨集、15ページ）を参照することができる。この吸収スペクトルから一粒子あたりの吸収強度が求められるが、粒子を透過する光は上部面と下部面の二面で吸収されるため、粒子表面の単位面積あたりの吸収強度は前述の方法で得られた一粒子あたりの吸収強度の $1/2$ として求めることができる。このとき、吸収スペクトルを積分する区間は光吸収強度の定義上は 5000 cm^{-1} から 35000 cm^{-1} であるが、実験上は増感色素による吸収のある区間の前後 500 cm^{-1} 程度を含む区間の積分で構わない。

また、光吸収強度は増感色素の振動子強度と単位面積当たりの吸着分子数で一義的に決定される値であり、増感色素の振動子強度、色素吸着量および粒子表面積を求めれば光吸収強度に換算することが出来る。

増感色素の振動子強度は、増感色素溶液の吸収面積強度（光学濃度 $\times\text{cm}^{-1}$ ）に比例する値として実験的に求めることが出来るので、1Mあたりの色素の吸収面積強度をA（光学濃度 $\times\text{cm}^{-1}$ ）、増感色素の吸着量をB（ mol/mol Ag ）、粒子表面積をC（ $\text{m}^2/\text{mol Ag}$ ）とすれば、次の式により光吸収強度を誤差10%程度の範囲で求めることが出来る。

$$0.156 \times A \times B / C$$

この式から光吸収強度を算出しても、前述の定義に基づいて測定された光吸収強度（ $\text{Log} (I_0 / (I_0 - I))$ ）を波数（ cm^{-1} ）に対して積分した値）と実質的に同じ値が得られる。

【0082】

さらに、1層目の色素発色団のハロゲン化銀写真感光材料中における吸収極大波長が2層目以上の色素発色団の吸収極大波長よりも長波長であることが好ましい。さらに、2層目以上の色素発色団の発光が1層目の色素発色団の吸収と重なることが好ましい。また、1層目の色素発色団はJ-会合体を形成した方が好ましい。さらに、所望の波長範囲に吸収および分光感度を有するためには、2層目以上の色素発色団もJ会合体を形成していることが好ましい。

2層目色素の励起エネルギーの1層目色素へのエネルギー移動効率、好ましく

は30%以上、さらに好ましくは60%、特に好ましくは90%以上である。2層目色素から1層目色素へのエネルギー移動の効率は、2層目色素励起時の分光増感効率/1層目色素励起時の分光増感効率として求めることが出来る。

【0083】

本発明において用いる用語の意味を以下に記述する。

色素占有面積：色素一分子あたりの占有面積。吸着等温線から実験的に求めることが出来る。共有結合で色素発色団が連結された色素の場合には、連結しない状態の個々の色素の色素占有面積を基準とする。簡易的には 80 \AA^2 。

1層飽和被覆量：1層飽和被覆時の単位粒子表面積あたりの色素吸着量。添加された色素のうち最小の色素占有面積の逆数。

多層吸着：単位粒子表面積あたりの色素発色団の吸着量が1層飽和被覆量よりも多い状態。

吸着層数：1層飽和被覆量を基準とした時の単位粒子表面積あたりの色素発色団の吸着量。

【0084】

本発明においてハロゲン化銀粒子表面に発色団が1層より多く吸着した状態とは、該乳剤に添加される増感色素のうち、ハロゲン化銀粒子表面の色素占有面積が最も小さい色素によって到達する単位表面積あたりの飽和吸着量を1層飽和被覆量とし、この1層飽和被覆量に対して色素発色団の単位面積当たりの吸着量が多い状態をいう。また、吸着層数は1層飽和被覆量を基準とした時の吸着量を意味する。ここで、共有結合で色素発色団が連結された色素の場合には、連結しない状態の個々の色素の色素占有面積を基準とすることが出来る。

色素占有面積は、遊離色素濃度と吸着色素量の関係を示す吸着等温線、および粒子表面積から求めることが出来る。吸着等温線は、例えばエー・ハーツ (A. Herz) らのアドソープション フロム アクエアス ソリューション (Adsorption from Aqueous Solution) アドバンシーズ イン ケミストリー シリーズ (Advances in Chemistry Series) No. 17、173ページ (1968年) などを参考にして求めることが出来る。

【0085】

増感色素の乳剤粒子への吸着量は、色素を吸着させた乳剤を遠心分離器にかけて乳剤粒子と上澄みのゼラチン水溶液に分離し、上澄み液の分光吸収測定から未吸着色素濃度を求めて添加色素量から差し引くことで吸着色素量を求める方法と、沈殿した乳剤粒子を乾燥し、一定重量の沈殿をチオ硫酸ナトリウム水溶液とメタノールの1:1混合液に溶解し、分光吸収測定することで吸着色素量を求める方法の2つの方法を用いることが出来る。複数種の増感色素を用いている場合には高速液体クロマトグラフィーなどの手法で個々の色素について吸着量を求めることも出来る。上澄み液中の色素量を定量することで色素吸着量を求める方法は、例えばダブリュー・ウエスト (W. West) らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、1054ページ (1952年)などを参考にすることができる。しかし、色素添加量の多い条件では未吸着色素までも沈降することがあり、上澄み中の色素濃度を定量する方法では必ずしも正しい吸着量を得られないことがあった。一方沈降したハロゲン化銀粒子を溶解して色素吸着量を測定する方法であれば乳剤粒子の方が圧倒的に沈降速度が速いため粒子と沈降した色素は容易に分離でき、粒子に吸着した色素量だけを正確に測定できる。この方法が色素吸着量を求める方法として最も信頼性が高い。

写真性有用化合物の粒子への吸着量も増感色素と同様に測定できるが、可視光域に吸収が小さいため、分光吸収による定量方法よりも高速液体クロマトグラフィーによる定量方法が好ましい。

【0086】

ハロゲン化銀粒子表面積の測定方法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して、個々の粒子の形状とサイズを求め算出する方法がある。この場合、平板状粒子において厚みはレプリカの影 (シャドウ) の長さから算出する。透過型電子顕微鏡写真の撮影方法としては、例えば、日本電子顕微鏡学会関東支部編「電子顕微鏡試料技術集」誠分堂新光社1970年刊、バターワース社 (Butterworths)、ロンドン、1965刊、ピー・ビー・ヒルシュ (P. B. Hirsch) らのエレクトロン マイクロスコプ オブ チ

ン クリスタル (Electron Microscopy of Thin Crystals) を参考にすることができる。

【0087】

他の方法としては、例えばエイ・エム・クラギン (A. M. Kragin) らのらのジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス (The Journal of Photographic Science) 第14巻、185ページ (1966年)、ジェイ・エフ・パディ (J. F. Paddy) のトランスアクションズ オブ ザ ファラデー ソサイアティ (Transactions of the Faraday Society) 第60巻1325ページ (1964年)、エス・ボヤー (S. Boyer) らのジュナル デ シミフィジク エ デ フィジコシミ ビジヨロジク (Journal de Chimie Physique et de Physicochimie biologique) 第63巻、1123ページ (1963年)、ダブリュー・ウエスト (W. West) らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、1054ページ (1952年)、エイチ・ソーヴェニアー (H. Sauvenier) 編集、イー・クライン (E. Klein) らのインターナショナル・コロキウム (International Colloquium)、リエージュ (Liege)、1959年、「サイエンティフィック フォトグラフィー (Scientific Photography)」などを参考にすることができる。

色素占有面積は上記の方法で個々の場合について実験的に求められるが、通常用いられる増感色素の分子占有面積はほぼ 80 \AA^2 付近であるので、簡易的にすべての色素について色素占有面積を 80 \AA^2 としておおよその吸着層数を見積もることも出来る。

【0088】

光吸収強度60、又は100以上のハロゲン化銀写真乳剤粒子を含有する乳剤の増感色素による分光吸収率の最大値 A_{max} 、および分光感度の最大値 S_{max} のそれぞれ50%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは120nm以下であり、さらに好ましくは100nm以下である。

また A_{\max} および S_{\max} の80%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は好ましくは20nm以上で、好ましくは100nm以下、さらに好ましくは80nm以下、特に好ましくは50nm以下である。

また A_{\max} および S_{\max} の20%を示す最も短波長と最も長波長の間隔は、好ましくは180nm以下、さらに好ましくは150nm以下、特に好ましくは120nm以下、最も好ましくは100nm以下である。

A_{\max} または S_{\max} の50%の分光吸収率を示す最も長波長は好ましくは460nmから510nm、または560nmから610nm、または640nmから730nmである。

【0089】

本発明において、2層目以上の色素とは、ハロゲン化銀粒子には吸着しているが、ハロゲン化銀に直接は吸着していない色素のことである。

本発明において2層目以上の色素のJ会合体とは、2層目以上に吸着した色素の示す吸収の長波長側の吸収幅が、色素発色団間の相互作用のない単量体状態の色素溶液が示す吸収の長波長側の吸収幅の2倍以下であると定義する。ここで長波長側の吸収幅とは、吸収極大波長と、吸収極大波長より長波長で吸収極大の1/2の吸収を示す波長とのエネルギー幅を表す。一般にJ会合体を形成すると単量体状態と比較して長波長側の吸収幅は小さくなることが知られている。単量体状態で2層目に吸着した場合には、吸着位置および状態の不均一性があるため色素溶液の単量体状態の長波長側の吸収幅の2倍以上に大きくなる。したがって、上記定義により2層目以上の色素のJ会合体を定義することが出来る。

【0090】

2層目以上に吸着した色素の分光吸収は、該乳剤の全体の分光吸収から1層目色素による分光吸収を引いて求めることが出来る。

1層目色素による分光吸収は、1層目色素のみを添加したときの吸収スペクトルを測定すれば求められる。また、増感色素が多層吸着した乳剤に色素脱着剤を添加して2層目以上の色素を脱着させることで、1層目色素による分光吸収スペクトルを測定することも出来る。

色素脱着剤を用いて粒子表面から色素を脱着させる実験では、通常1層目色素

は2層目以上の色素が脱着した後に脱着されるので、適切な脱着条件を選べば、1層目色素による分光吸収を求めることが出来る。これにより、2層目以上の色素の分光吸収を求めることが可能となる。色素脱着剤を用いる方法は、浅沼らの報告(ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー B (Journal of Physical Chemistry B) 第101巻2149頁から2153頁(1997年))を参考にすることが出来る。

【0091】

本発明では一般式(1)、(2)で表される色素以外を添加しても構わないが、一般式(1)、(2)で表される色素は、好ましくは全色素添加量の50%以上、さらに好ましくは70%以上、最も好ましくは90%以上である。

本発明において、本発明の増感色素だけでなく、本発明以外の他の増感色素を用いたり、併用しても良い。用いられる色素として、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素である。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。

好ましい色素としては、米国特許第5,994,051号第32~44頁記載、及び米国特許第5,747,236号第30~39頁記載の一般式、及び具体例で示された増感色素が挙げられる。

また、好ましいシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21~22欄の(XI)、(XII)、(

XIII)に示されているもの（ただし、n12、n15、n17、n18の数は限定せず、0以上の整数（好ましくは4以下）とする。）が挙げられる。

【0092】

これらの増感色素は1種用いても良いが、2種以上用いても良く、増感色素の組み合わせは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,303,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-49336号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号などに記載されている。

【0093】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んで良い。

【0094】

本発明における分光増感において有用な強色増感剤（例えば、ピリミジルアミノ化合物、トリアジニルアミノ化合物、アゾリウム化合物、アミノスチリル化合物、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、アザインデン化合物、カドミウム塩）、及び強色増感剤と増感色素の組み合わせは、例えば米国特許3,511,664号、同3,615,613号、同3,615,632号、同3,615,641号、同4,596,767号、同4,945,038号、同4,965,182号、同4,965,182号、同2,933,390号、同3,635,721号、同3,743,510号、同3,617,295号、同3,635,721号等に記載されており、その使用法に関しても上記の特許に記載されている方法が好ましい。

【0095】

本発明の増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）を

本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事が認められている乳剤調製の如何なる工程中であってもよい。例えば、米国特許 2, 735, 766 号、同 3, 628, 960 号、同 4, 183, 756 号、同 4, 225, 666 号、特開昭 58-184142 号、同 60-196749 号等の開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／及び脱塩前の時期、脱塩工程中及び／または脱塩後から化学熟成の開始前迄の時期、特開昭 58-113920 号等開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布迄の時期の乳剤が塗布される前なら如何なる時期、工程に於いて添加されても良い。また、米国特許 4, 225, 666 号、特開昭 58-7629 号等開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加しても良く、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されても良い。

【0096】

本発明の増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）の添加量としては、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが $0.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$ の場合には、ハロゲン化銀 1 モル当たり、 $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量が好ましく、 $7.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量がより好ましい。

但し、前述したように本発明の増感色素を多層吸着させる場合は、多層吸着するのに必要な量を添加する。

【0097】

本発明の増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤中へ添加することもできる。この際、塩基や酸、界面活性剤などの添加物を共存させること

もできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。また、この化合物の添加方法としては米国特許第 3, 4 6 9, 9 8 7 号などに記載のごとき、該化合物を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭 4 6 - 2 4 1 8 5 号などに記載のごとき、水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、米国特許第 3, 8 2 2, 1 3 5 号に記載のごとき、界面活性剤に化合物を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭 5 1 - 7 4 6 2 4 号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭 5 0 - 8 0 8 2 6 号に記載のごとき、化合物を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法などが用いられる。その他、乳剤中への添加には米国特許第 2, 9 1 2, 3 4 3 号、同 3, 3 4 2, 6 0 5 号、同 2, 9 9 6, 2 8 7 号、同 3, 4 2 9, 8 3 5 号などに記載の方法も用いられる。

【 0 0 9 8 】

本発明において、増感色素以外のハロゲン化銀吸着性化合物（ハロゲン化銀粒子に吸着する写真性有用化合物）としては、被り防止剤、安定化剤、造核剤等が挙げられる。被り防止剤、安定化剤については、例えばリサーチディスクロージャー誌 (Research Disclosure) 1 7 6 巻アイテム 1 7 6 4 3 (RD17643)、同 1 8 7 巻アイテム 1 8 7 1 6 (RD18716) および同 3 0 8 巻アイテム 3 0 8 1 1 9 (RD308119) に記載の化合物を用いることができる。また、造核剤としては、例えば米国特許 2, 5 6 3, 7 8 5、同 2, 5 8 8, 9 8 2 に記載されたヒドラジン類、米国特許 3, 2 2 7, 5 5 2 に記載されたヒドラジド類、ヒドラゾン類、英国特許 1, 2 8 3, 8 3 5、特開昭 5 2 - 6 9 6 1 3、同 5 5 - 1 3 8 7 4 2 号、同 6 0 - 1 1 8 3 7 号、同 6 2 - 2 1 0 4 5 1 号、同 6 2 - 2 9 1 6 3 7 号、米国特許 3, 6 1 5, 5 1 5、同 3, 7 1 9, 4 9 4、同 3, 7 3 4, 7 3 8、同 4, 0 9 4, 6 8 3、同 4, 1 1 5, 1 2 2、同 4 3 0 6 0 1 6、同 4 4 7 1 0 4 4 等に記載された複素環 4 級塩化合物、米国特許 3, 7 1 8, 4 7 0 に記載された、造核作用のある置換基を色素分子中に有する増感色素、米国特許 4, 0 3 0, 9 2 5、同 4, 0 3 1, 1 2 7、同 4, 2 4 5, 0 3 7、同 4, 2 5 5, 5 1 1、同 4, 2 6 6, 0 1 3、同 4, 2 7 6, 3 6 4、英国特

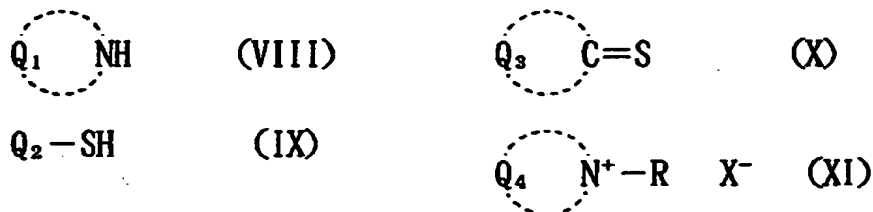
許 2, 012, 443 等に記載されたチオ尿素結合型アシルヒドラジン系化合物、及び米国特許 4, 080, 270、同 4, 278, 748、英国特許 2, 011, 391B 等に記載されたチオアミド環やトリアゾール、テトラゾール等のヘテロ環基を吸着基として結合したシアルヒドラジン系化合物等が用いられる。

【0099】

本発明において、好ましいハロゲン化銀吸着性化合物は、チアゾールやベンゾトリアゾール等の含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物、チオエーテル化合物、スルフィン酸化合物、チオスルホン酸化合物、チオアミド化合物、尿素化合物、セレノ尿素化合物およびチオ尿素化合物であり、特に好ましくは含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物、チオエーテル化合物およびチオ尿素化合物であり、特に好ましくは含窒素ヘテロ環化合物である。含窒素ヘテロ環化合物は一般式 (VIII) ~ (XI) で表される含窒素ヘテロ環化合物が好ましい。

【0100】

【化19】



【0101】

一般式 (VIII) の化合物は、複素環中に（互換異性しうる）イミノ基を含む含窒素複素環化合物であり、一般式 (IX) の化合物は（互換異性しうる）メルカプト基を含む含窒素複素環化合物であり、一般式 (X) の化合物は（互換異性しない）チオン基を含む含窒素複素環化合物であり、一般式 (XI) の化合物は四級アンモニウム基を含む含窒素複素環化合物である。またこれらは適当な塩の形であってもよい。

式中、 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 は含窒素複素環を表し、例えばイミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフト

オキサゾール環、ベンゾセレナゾール環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラゾール環、アザインデン環（例えば、ジアザインデン環、トリアザインデン環、テトラザインデン環、ペンタザインデン環）、プリン環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、セレナジアゾール環、インダゾール環、トリアジン環、ピラゾール環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、ローダニン環、チオヒダントイン環、オキサゾリジンジオン環、フタラジン環などを挙げることが出来る。

これらの中で好ましいのは、一般式 (VIII) では、アザインデン環、(ベンゾ) トリアゾール環、インダゾール環、トリアジン環、プリン環、テトラゾール環などであり、一般式 (IX) では、テトラゾール環、トリアゾール環、(ベンゾ) イミダゾール環、(ベンゾ) チアゾール環、(ベンゾ) オキサゾール環、チアジアゾール環、アザインデン環、ピリミジン環などであり、一般式 (X) では、(ベンゾ) チアゾール環、(ベンゾ) イミダゾール環、(ベンゾ) オキサゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環などであり、一般式 (XI) では、(ベンゾ、ナフト) チアゾール環、(ベンゾ、ナフト) イミダゾール環、(ベンゾ、ナフト) オキサゾール環などである。上記の表示の「(ベンゾ、ナフト) チアゾール環」は「チアゾール環、ベンゾチアゾール環またはナフトチアゾール環」（他の場合も同様）を表すものとする。

これらの複素環には、適当な置換基を有してもよく、例えば、ヒドロキシル基、アルキル基（メチル基、エチル基、ペンチル基など）、アルケニル基（アリル基など）、アルキレン基（エチニル基など）、アリール基（フェニル基、ナフチル基など）、アラルキル基（ベンジル基など）、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、アルキルアミノ基（エチルアミノ基など）、ジアルキルアミノ基（ジメチルアミノ基など）、アリールアミノ基（フェニルアミノ基など）、アシルアミノ基（アセチルアミノ基など）、アシル基（アセチル基など）、アルキルチオ基（メチルチオ基など）、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基（エトキシ基など）、アリーロキシ基（フェノキシ基など）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基など）、置換されてよいカルバモイル基、置換されてよいスルファモイル基、置換されてよいウレイド基、シアノ基、ハロゲン原子（塩素原子、臭素

原子など)、ニトロ基、メルカプト基、複素環(ピリジル基など)などである。

また式中、Rは、アルキル基(メチル基、エチル基、ヘキシル基など)、アルケニル基(アリル基、2-ブテニル基など)、アルキレン基(エチニル基など)、アリール基(フェニル基など)、アラルキル基(ベンジル基など)などを表し、これらはさらに適切な置換基を有してもよい。

X^- は、アニオン(例えば、ハロゲンイオンなどの無機アニオンやパラトルエンスルフォネートなどの有機アニオン)を表す。

上記化合物の中で好ましいのは、一般式(VIII)、(IX)、(XI)の化合物である。

特に好ましいのは一般式(VIII)の中では、ヒドロキシル基を置換したテトラザインデン類(互換異性でイミノ基を有しうる)である。一般式(IX)の中では、酸性基(カルボキシ基、スルホ基)を有するメルカプトテトラゾール類である。一般式(XI)の中では、ベンゾチアゾール類である。

上記化合物の中で、一般式(VIII)と(IX)の化合物は銀イオンと結合して銀塩を形成するが、その銀塩の室温付近での水への溶解度積が、 $10^{-9} \sim 10^{-20}$ 、特に $5 \times 10^{-10} \sim 10^{-18}$ である含窒素複素環化合物が好ましい。

【0102】

写真性有用化合物の添加時期は増感色素の添加前であっても、添加終了後であっても、添加開始から添加終了までの期間であっても構わないが、好ましくは増感色素の添加前、および添加開始から終了までの期間であり、さらに好ましくは増感色素の添加開始から終了までの期間である。

写真性有用化合物の添加量は、添加剤の機能や乳剤種によって様々であるが、典型的には $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/mol Ag}$ である。

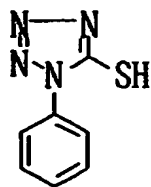
【0103】

次に、粒子に吸着性の写真性有用化合物の具体例を示す。もちろん、本発明はこれらに限定されるものではない。

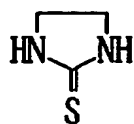
【0104】

【化 20】

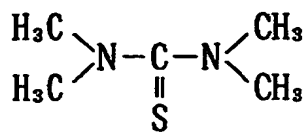
C-1



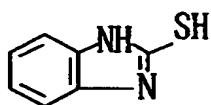
C-2



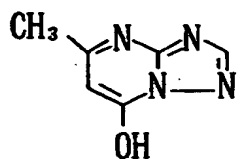
C-3



C-4



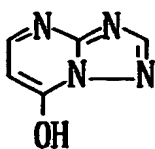
C-5



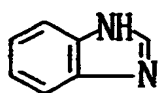
【0105】

【化 21】

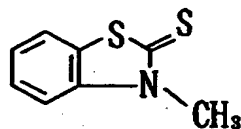
C-6



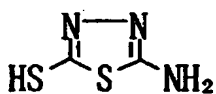
C-7



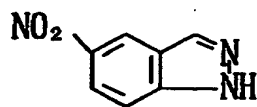
C-8



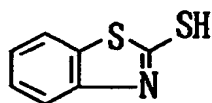
C-9



C-10



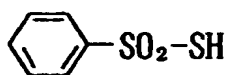
C-11



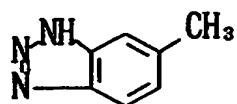
【0106】

【化 2 2】

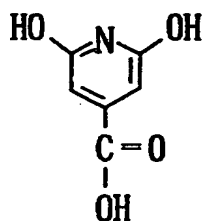
C-12



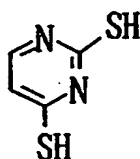
C-13



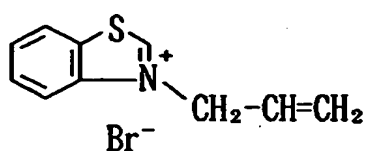
C-14



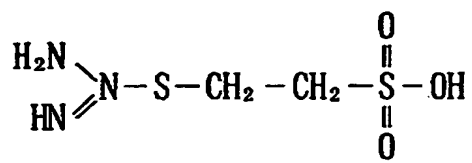
C-15



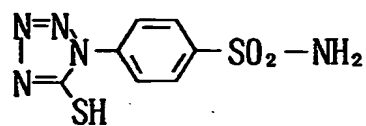
C-16



C-17



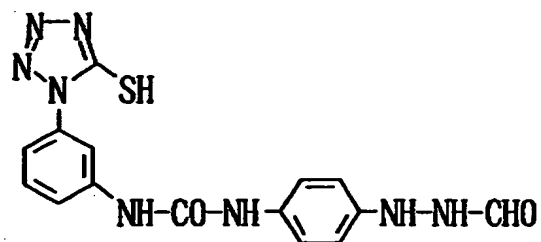
C-18



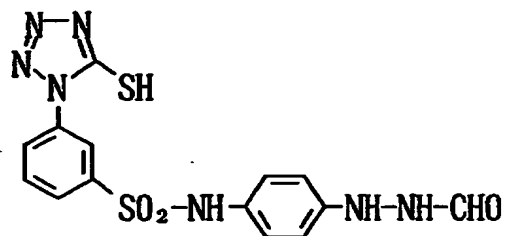
【0 1 0 7】

【化 23】

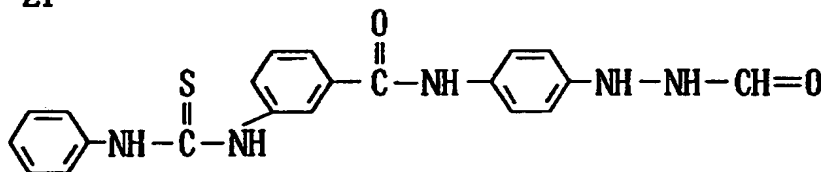
C-19



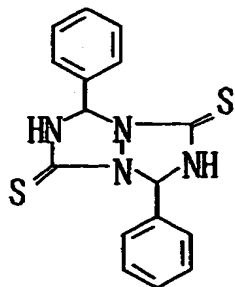
C-20



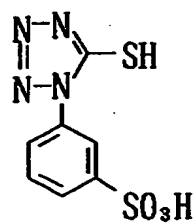
C-21



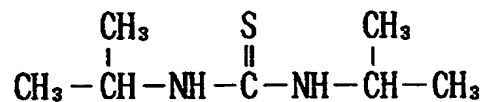
C-22



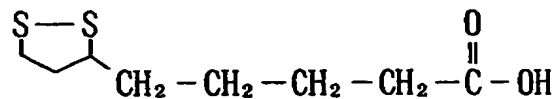
C-23



C-24



C-25



【0108】

本発明において感光機構をつかさどる写真乳剤にはハロゲン化銀として臭化銀、ヨウ臭化銀、塩臭化銀、ヨウ化銀、ヨウ塩化銀、ヨウ臭塩化銀、塩化銀のいずれを用いてもよいが、乳剤最外表面のハロゲン組成が0.1mol%以上、さらに好ましくは1mol%以上、特に好ましくは5mol%以上のヨードを含むことによりより強固な多層吸着構造が構築できる。

粒子サイズ分布は、広くても狭くてもいずれでもよいが、狭い方がよりこのましい。

写真乳剤のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体、斜方十二面体のような規則的 (regular) な結晶体を有するもの、また球状、板状などのような変則的 (irregular) な結晶形をもつもの、高次の面 (hkl) 面) をもつもの、あるいはこれらの結晶形の粒子の混合からなってもよいが、好ましくは平板状粒子であり、平板状粒子については下記に詳細に記述する。高次の面を持つ粒子についてはJournal of Imaging Science誌、第30巻 (1986年) の247頁から254頁を参照することができる。

また、本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、上記のハロゲン化銀粒子を単独または複数混合して含有していても良い。ハロゲン化銀粒子は、内部と表層が異なる相をもっている、接合構造を有するような多相構造であっても、粒子表面に局在相を有するものであっても、あるいは粒子全体が均一な相から成っている、またそれらが混在していてもよい。

これら各種の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型のいずれでもよい。

【0109】

本発明では、ハロゲン組成が塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀の平板ハロゲン化銀粒子が好ましく使用される。平板粒子は、(100) 又は (111) かの主表面を持つものが好ましい。(111) 主表面を有する平板粒子、以下これを (111) 平板と呼ぶ、は普通三角形か六角形の面をもつ。一般的には分布がより均一になれば、より六角形の面を持つ平板粒子の比率が高くなる。六角形の単分散平板に関しては特公平5-61205に記

載されている。

【0110】

(100)面を主表面に持つ平板状粒子、以下(100)平板と呼ぶ、は長方形または正方形の形も持つ。この乳剤においては針状粒子より、隣接辺比が5:1未満の粒子が平板粒子と呼ばれる。塩化銀或いは塩化銀を多く含む平板粒子においては、(100)平板粒子は本来(111)平板に比べて主表面の安定性が高い。(111)平板の場合は、(111)主表面を安定化させる事が必要であるが、それに関しては特開平9-80660号、特開平9-80656号、米国特許第5298388号に記載されている。

【0111】

本発明において用いられる塩化銀或いは塩化銀の含有率の高い(111)平板に関しては下記の特許に開示されている。

米国特許第4414306号、米国特許第4400463号、米国特許第4713323号、米国特許第4783398号、米国特許第4962491号、米国特許第4983508号、米国特許第4804621号、米国特許第5389509号、米国特許第5217858号、米国特許第5460934号。

【0112】

本発明に用いられる高臭化銀(111)平板粒子に関しては下記の特許に記載されている。

米国特許第4425425号、米国特許第4425426号、米国特許第443426号、米国特許第4439520号、米国特許第4414310号、米国特許第4433048号、米国特許第4647528号、米国特許第4665012号、米国特許第4672027号、米国特許第4678745号、米国特許第4684607号、米国特許第4593964号、米国特許第4722886号、米国特許第4722886号、米国特許第4755617号、米国特許第4755456号、米国特許第4806461号、米国特許第4801522、米国特許第4835322号、米国特許第4839268号、米国特許第4914014号、米国特許第4962015号、米国特許第4977074号、米国特許第4985350号、米国特許第5061609号、米国特許第506161

6号、米国特許第5068173号、米国特許第5132203号、米国特許第5272048号、米国特許第5334469号、米国特許第5334495号、米国特許第5358840号、米国特許第5372927号。

【0113】

本発明に用いられる(100)平板に関しては、下記の特許に記載されている。米国特許第4386156号、米国特許第5275930号、米国特許第5292632号、米国特許第5314798号、米国特許第5320938号、米国特許第5319635号、米国特許第5356764号、欧州特許第569971号、欧州特許第737887号、特開平6-308648号、特開平9-5911号。

【0114】

本発明に使用するハロゲン化銀乳剤は、本発明に開示する増感色素を吸着せしめた、より表面積／体積比の高い平板状ハロゲン化銀粒子が好ましく、アスペクト比は2以上（好ましくは100以下）、好ましくは5以上80以下、より好ましくは8以上80以下の粒子が全ハロゲン化銀粒子の50%（面積）以上存在し、平板状粒子の厚さは、0.2 μ m未満が好ましく、より好ましくは0.1 μ m未満、更に好ましくは0.07 μ m未満である。この様な高アスペクト比で且つ薄い平板粒子を調製する為に下記の技術が適用される。

本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%（個数）を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。

【0115】

50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0116】

本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも100粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求める。

【 0 1 1 7 】

本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンや *Bull. Soc. Sci. Photo. Japan*, No. 16, P 30 (1966) に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、 $5^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時の pH も目的に応じて選べるが 2 ～ 10 の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは 3 ～ 8 の範囲である。水洗時の pAg も目的に応じて選べるが 5 ～ 10 の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【 0 1 1 8 】

本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成

後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみにドーブする方法も選べる。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_3IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ があげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0119】

金属化合物は水またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 HCl 、 HBr ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr ）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば、 NaCl 、 KBr 、 KI ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0120】

米国特許第3, 772, 031号に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させても

よい。

【0121】

本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感、還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2, 642, 361号、同第3, 297, 446号、同第3, 772, 031号、同第3, 857, 711、同第3, 901, 714号、同第4, 266, 018号、および同第3, 904, 415号、並びに英国特許第1, 315, 755号に記載されるように pAg 5~10、 pH 5~8 および温度 30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイドのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 $R_2 PdX_6$ または $R_2 Pd$

X4 で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

【0122】

具体的には、 $K_2 PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2 PdCl_6$ 、 $Na_2 PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2 PdCl_4$ 、 $Li_2 PdCl_4$ 、 $Na_2 PdCl_6$ または $K_2 PdBr_4$ が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することが好ましい。

硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138～143頁に記載されている。

本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-3} から 5×10^{-7} である。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は 5×10^{-2} から 1×10^{-6} である。

本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。

本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレン尿素、N,N-ジエチルセレン尿素）、セレンケトン類、セレンアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と

組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0123】

本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

ここで、還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれるpAg 1～7の低pAgの雰囲気で成長あるいは熟成させる方法、高pH熟成と呼ばれるpH 8～11の高pHの雰囲気で成長あるいは熟成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

還元増感剤としては、例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ～ 10^{-3} モルの範囲が適当である。

還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方法が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0124】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生す

るきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

【0125】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0126】

本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0127】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、前記のハロゲン化銀吸着性化合物以外の化合物をも含有させることができる。かぶり防止剤

および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【 0 1 2 8 】

本発明で得られるハロゲン化銀乳剤を用いて製造される感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感色性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【 0 1 2 9 】

上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各層の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

【 0 1 3 0 】

該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号に記載されるようなカプラー、DIR化合物が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【 0 1 3 1 】

各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1, 121, 470号あるいは英国特許第923, 045号に記載されるように高感度乳

剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0132】

具体例として支持体から最も遠い側から、例えば低感度青感光性層（BL）／高感度青感光性層（BH）／高感度緑感光性層（GH）／低感度緑感光性層（GL）／高感度赤感光性層（RH）／低感度赤感光性層（RL）の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

【0133】

また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に設置することもできる。

【0134】

また特公昭49-15495号に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0135】

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。

【 0 1 3 6 】

また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【 0 1 3 7 】

上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成、配列を選択することができる。

【 0 1 3 8 】

本発明に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【 0 1 3 9 】

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャー Item 17643 (1978年12月)、同 Item 18716 (1979年11月) および同 Item 308119 (1989年12月) に記載されており、その該当個所を後掲の表にまとめて示した。

【 0 1 4 0 】

| 添加剤種類 | RD17643 | RD18716 | RD308119 |
|-------------------------------|---------|---------------------|-------------|
| 1 化学増感剤 | 23頁 | 648 頁右欄 | 996 頁 |
| 2 感度上昇剤 | | 同 上 | |
| 3 分光増感剤、 強色増感剤 | 23～24頁 | 648 頁右欄～ 649 頁右欄 | 996 右～998 右 |
| 4 増 白 剤 | 24頁 | 647 頁右欄 | 998 右 |
| 5 かぶり防止剤、 および安定剤 | 24～25頁 | 649 頁右欄 | 998 右～1000右 |
| 6 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤 | 25～26頁 | 649 頁右欄～ 650 頁左欄 | 1003左～1003右 |
| 7 ステイン防止剤 | 25頁右欄 | 650 左～右欄 | 1002右 |
| 8 色素画像安定剤 | 25頁 | | 1002右 |
| 9 硬 膜 剤 | 26頁 | 651 頁左欄 | 1004右～1005左 |
| 10 バインダー | 26頁 | 同 上 | 1003右～1004右 |

| | | | | |
|----|----------------|--------|---------|-------------|
| 11 | 可塑剤、潤滑剤 | 27頁 | 650 頁右欄 | 1006左～1006右 |
| 12 | 塗布助剤、 表面活性剤 | 26～27頁 | 同 上 | 1005左～1006左 |
| 13 | スタチック 防 止 剤 | 27頁 | 同 上 | 1006右～1007左 |
| 14 | マット剤 | | | 1008左～1009左 |

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4, 4 1 1, 9 8 7号や同第4, 4 3 5, 5 0 3号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【0 1 4 1】

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 1 7 6 4 3、VII - C～G、および同No. 3 0 7 1 0 5、VII - C～Gに記載された特許に記載されている。

【0 1 4 2】

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3, 9 3 3, 5 0 1号、同第4, 0 2 2, 6 2 0号、同第4, 3 2 6, 0 2 4号、同第4, 4 0 1, 7 5 2号、同第4, 2 4 8, 9 6 1号、特公昭5 8 - 1 0 7 3 9号、英国特許第1, 4 2 5, 0 2 0号、同第1, 4 7 6, 7 6 0号、米国特許第3, 9 7 3, 9 6 8号、同第4, 3 1 4, 0 2 3号、同第4, 5 1 1, 6 4 9号、欧州特許第2 4 9, 4 7 3 A号、等に記載のものが好ましい。

【0 1 4 3】

マゼンタカプラーとしては5-ピラソロン系及びピラソロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4, 3 1 0, 6 1 9号、同第4, 3 5 1, 8 9 7号、欧州特許第7 3, 6 3 6号、米国特許第3, 0 6 1, 4 3 2号、同第3, 7 2 5, 0 6 7号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 2 4 2 2 0 (1 9 8 4年6月)、特開昭6 0 - 3 3 5 5 2号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 2 4 2 3 0 (1 9 8 4年6月)、特開昭6 0 - 4 3 6 5 9号、同6 1 - 7 2 2 3 8号、同6 0 - 3 5 7 3 0号、同5 5 - 1 1 8 0 3 4号、同6 0 - 1 8 5 9 5 1号、米国特許第4, 5 0 0, 6 3 0号、同第4, 5 4 0, 6 5 4号、同第4, 5 5 6, 6 3 0号

、国際公開WO88/04795号に記載のものが特に好ましい。

【0144】

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号、同第4,296,200号、同第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、同第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、同第249,453A号、米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,775,616号、同第4,451,559号、同第4,427,767号、同第4,690,889号、同第4,254,212号、同第4,296,199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0145】

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3,451,820号、同第4,080,211号、同第4,367,282号、同第4,409,320号、同第4,576,910号、英国特許第2,102,137号、欧州特許第341,188A号に記載されている。

【0146】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許（公開）第3,234,533号に記載のものが好ましい。

【0147】

発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo.17643のVII-G項、同No.307105のVII-G項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許第4,004,929号、同第4,138,258号、英国特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4,774,181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプ

ラーや、米国特許第4, 777, 120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0148】

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、VII-F項及び同No. 307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許第4, 248, 962号、同第4, 782, 012号に記載されたものが好ましい。

【0149】

現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2, 097, 140号、同第2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0150】

その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4, 130, 427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カプラー、DIRカプラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173, 302A号、同第313, 308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、RD. No. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第4, 555, 477号等に記載のリガンド放出カプラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4, 774, 181号に記載の蛍光色

素を放出するカプラーが挙げられる。

【 0 1 5 1 】

本発明に使用するカプラーは、種々の公知の分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は、例えば、米国特許第 2, 3 2 2, 0 2 7 号に記載されている。

水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が 1 7 5 ℃ 以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2, 4-ジ-*tert*-アミルフェニル）フタレート、ビス（2, 4-ジ-*tert*-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1, 1-ジエチルプロピル）フタレート）；リン酸またはホスホン酸のエステル類（例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート）；安息香酸エステル類（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-*p*-ヒドロキシベンゾエート）；アミド類（例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドン）；アルコール類またはフェノール類（例えば、イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノール）；脂肪族カルボン酸エステル類（例えば、ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）；アニリン誘導体（例えば、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルアニリン）；炭化水素類（例えば、パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン）を例示することができる。また補助溶剤としては、例えば、沸点が約 3 0 ℃ 以上、好ましくは 5 0 ℃ 以上かつ約 1 6 0 ℃ 以下の有機溶剤が使用でき、典型例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【 0 1 5 2 】

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用ラテックスの具体例は、例えば、米国特許第 4, 1 9 9, 3 6 3 号、西独特許出願 (O L S) 第 2, 5 4 1, 2 7 4 号および、同第 2, 5 4 1, 2 3 0 号に記載されている。

【 0 1 5 3 】

本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭 6 3 - 2 5 7 7 4 7 号、同 6 2 - 2 7 2 2 4 8 号、および特開平 1 - 8 0 9 4 1 号に記載の、例えば、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾールのような各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【 0 1 5 4 】

本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。例えば、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーを代表例として挙げるができる。本発明は、カラーデュープ用フィルムにも特に好ましく使用できる。

【 0 1 5 5 】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述の R D. N o. 1 7 6 4 3 の 2 8 頁、同 N o. 1 8 7 1 6 の 6 4 7 頁右欄から 6 4 8 頁左欄、および同 N o. 3 0 7 1 0 5 の 8 7 9 頁に記載されている。

【 0 1 5 6 】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T1/2$ が 30 秒以下が好ましく、20 秒以下がより好ましい。ここでの膜厚は、 25°C 相対湿度 55% 調湿下 (2 日) で測定した膜厚を意味する。また、膜膨潤速度 $T1/2$ は当該技術分野において公知の手法に従って測定することができ、例えばエー・グリーン (A. Green) らによりフォトグラフィック・サイエンス・

アンド・エンジニアリング (Photogr. Sci. Eng.)、19巻、2号、124～129頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより測定できる。なお、 $T1/2$ は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。

【0157】

膜膨潤速度 $T1/2$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。

【0158】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、例えば、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

【0159】

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD. No. 17643の28～29頁、同No. 18716の651頁左欄～右欄、および同No. 307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0160】

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- β -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- β -メタンサルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル- β -メトキシエチルアニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは*p*-トルエンスル

ホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリンの硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0161】

発色現像液は、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはかぶり防止剤を含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤；エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤；ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤；色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬；粘性付与剤；アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤を用いることができる。キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリル三酢酸、ジエレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(ο-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げる事ができる。

【0162】

また、反転処理を実施する場合は、通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、例えば、ハイドロキノンのようなジヒドロキシベンゼン類、例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような3-ピラゾリドン類、または例えば、N-メチル-p-アミノフェノールのようなアミノフェノール類の公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは、9～12であることが一般的である。ま

た、これらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には、処理液の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0163】

処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。即ち、

$$\text{開口率} = [\text{処理液と空気との接触面積 (cm}^2\text{)}] \div [\text{処理液の容量 (cm}^3\text{)}]$$

上記の開口率は0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001～0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に、例えば浮き蓋のような遮蔽物を設ける方法に加えて、特開平1-82033号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黒白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化の全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより、補充量を低減することもできる。

【0164】

発色現像処理の時間は通常2～5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度を使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【0165】

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後に漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに、二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば、鉄(III)のような多価金属の化合物、過酸類（特に、過硫

酸ソーダは映画用カラーネガフィルムに適する)、キノン類、ニトロ化合物が用いられる。代表的漂白剤としては、鉄(III)の有機錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸のようなアミノポリカルボン酸類との錯塩、または、例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸との錯塩を用いることができる。これらのうち、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩をはじめとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は、迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらに、アミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は、漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4. 0~8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【 0 1 6 6 】

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：例えば、米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、同第2, 059, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-18426号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17129号(1978号7月)に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭51-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体、西独特許第1, 127, 715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同第2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40943号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号、同58-163940号記載の化合物；臭化物イオン等

が使用できる。なかでも、メルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,884号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときに、これらの漂白促進剤は特に有効である。

【0167】

漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数 (pK_a) が2~5である化合物で、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸を挙げることができる。

【0168】

定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としては、例えば、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩を挙げることができる。このなかではチオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩と、例えば、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素の併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294,769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には、液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0169】

本発明において、定着液または漂白定着液には、 pH 調整のために pK_a が6.0~9.0の化合物、好ましくはイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1~10モル/リットル添加することが好ましい。

【0170】

脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分~3分、更に好ましくは1分~2分である。また、処理温度は2

5℃～50℃、好ましくは35℃～45℃である。好ましい温度範囲においては脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0171】

脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号に回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法が挙げられる。更には、液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法や、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は、乳剤膜中への漂白剤および、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり、漂白促進剤により定着阻害作用を解消させることができる。

【0172】

本発明の感光材料の現像に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は、各工程における処理時間の短縮や処理液補充量の低減に特に有効である。

【0173】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えば、カプラーのような使用素材による）、用途、更には、例えば、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流のような補充方式、その他種々の条件に応じて広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、J o u r n a l o f t h e S o c i e t y o f M o t i o

n Picture and Television Engineers 第 64 巻、P. 248～253 (1955 年 5 月号) に記載の方法で求めることができる。

【0174】

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加によりバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着するというような問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理においては、このような問題の解決策として、特開昭 62-288838 号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭 57-8542 号に記載の、例えば、イソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウムのような塩素系殺菌剤、その他、例えば、ベンゾトリアゾールのよう、堀口博著「防菌防黴剤の化学」(1986 年)三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」(1982 年)工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」(1986 年)に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0175】

本発明の感光材料の処理における水洗水の pH は、4～9、好ましくは 5～8 である。水洗水温および水洗時間も、例えば感光材料の特性、用途に応じて種々設定し得るが、一般には、15～45℃で 20 秒～10 分、好ましくは 25～40℃で 30 秒～5 分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代えて、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭 57-8543 号、同 58-14834 号、同 60-220345 号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0176】

また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もある。その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、例えば、ホルマリンやグルタルアルデヒドのようなアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸酸付加物を挙げることができ

る。この安定浴にも、各種キレート剤や防黴剤を加えることができる。

【0177】

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程のような他の工程において再利用することもできる。

【0178】

例えば自動現像機を用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0179】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵させても良い。内蔵させるためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば、米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、例えば、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャーNo.14,850及び同No.15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同No.13,924に記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号に記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号に記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0180】

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は、例えば、特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号に記載されている。

【0181】

本発明における各種処理液は、10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0182】

また、本発明のハロゲン化銀感光材料は、米国特許第4,500,626号、特開昭60-133449号、同59-218443号、同61-238056

号、欧州特許第 2 1 0, 6 6 0 A 2 号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

【0 1 8 3】

また、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特公平 2 - 3 2 6 1 5 号、実公平 3 - 3 9 7 8 4 号などに記載されているレンズ付きフィルムユニットに適用した場合に、より効果を発現しやすく有効である。

【0 1 8 4】

本発明は拡散転写感材にも好ましく用いることが出来る。拡散転写感材の最も代表的な形態はカラー拡散転写フィルム・ユニットであり、そしてその代表的な形態は、一つの透明な支持体上に受像要素と感光要素とが積層されており、転写画像の完成後、感光要素を受像要素から剥離する必要のない形態である。更に具体的に述べると、受像要素は少なくとも 1 層の媒染層からなり、又感光要素の好ましい態様に於いては青感性乳剤層、緑感性乳剤層及び赤感性乳剤層の組合せ、又は緑感性乳剤層、赤感性乳剤層及び赤外光感光性乳剤層の組合せ、或いは青感性乳剤層、赤感性乳剤層及び赤外光感光性乳剤層の組合せと、前記の各乳剤層にイエロー色素像形成化合物、マゼンタ色素像形成化合物及びシアン色素像形成化合物がそれぞれ組合わされて構成される（ここで「赤外光感光性乳剤層」とは 7 0 0 nm 以上、特に 7 4 0 nm 以上の光に対して分光感度極大を持つ乳剤層をいう）。そして、該媒染層と感光層あるいは色素像形成化合物含有層の間には、透明支持体を通して転写画像が観賞できるように、酸化チタン等の固体顔料を含む白色反射層が設けられる。

【0 1 8 5】

明所で現像処理を完成できるようにするために白色反射層と感光層の間に更に遮光層を設けてもよい。又、所望により感光要素の全部又は一部を受像要素から剥離できるようにするために適当な位置に剥離層を設けてもよい。このような態様は、例えば特開昭 5 6 - 6 7 8 4 0 号やカナダ特許 6 7 4, 0 8 2 号に記載されている。

【0 1 8 6】

また積層型であって剥離する別の態様として特開昭 6 3 - 2 2 6 6 4 9 号に記

載の白色支持体上に、少なくとも（a）中和機能を有する層、（b）染料受像層、（c）剥離層、（d）色素像形成化合物と組合わされた少なくとも1つのハロゲン化銀乳剤層を順次有する感光要素、遮光剤を含むアルカリ処理組成物、及び透明カバースートから成り、該乳剤層の該処理組成物を展開する側と反対側に遮光機能をもつ層を有することを特徴とするカラー拡散転写写真フィルムユニットがある。

【0187】

また、別の剥離不要の形態では、一つの透明支持体上に前記の感光要素が塗設され、その上に白色反射層が塗設され、更にその上に受像層が積層される。同一支持体上に受像要素と白色反射層と剥離層と感光要素とが積層されており、感光要素を受像要素から意図的に剥離する態様については、米国特許3,730,718号に記載されている。

【0188】

他方、二つの支持体上にそれぞれ感光要素と受像要素が別個に塗設される代表的な形態には大別して二つあり、一つは剥離型であり、他は剥離不要型である。これらについて詳しく説明すると、剥離型フィルム・ユニットの好ましい態様では、一つの支持体上に少なくとも1層の受像層が塗設されており、又感光要素は遮光層を有する支持体上に塗設されていて、露光終了前は感光層塗布面と媒染層塗布面は向き合っていないが露光終了後（例えば現像処理中）は感光層塗布面が画像形成装置内で反転して受像層塗布面と互いに接するように工夫されている。媒染層で転写画像が完成した後は速やかに感光要素が受像要素から剥離される。

【0189】

また、剥離不要型フィルム・ユニットの好ましい態様では、透明支持体上に少なくとも1層の媒染層が塗設されており、又透明又は遮光層を有する支持体上に感光要素が塗設されていて、感光層塗布面と媒染層塗布面とが向き合って重ね合わされている。

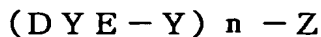
【0190】

以上述べた形態に更にアルカリ性処理液を含有する、圧力で破裂可能な容器（処理要素）を組合わせてもよい。なかでも一つの支持体上に受像要素と感光要素

が積層された剥離不要型フィルム・ユニットではこの処理要素は感光要素とこの上に重ねられるカバーシートの上に配置されるのが好ましい。又、二つの支持体上にそれぞれ感光要素と受像要素が別個に塗設された形態では、遅くとも現像処理時に処理要素が感光要素と受像要素の間に配置されるのが好ましい。処理要素には、フィルム・ユニットの形態に応じて遮光剤（カーボン・ブラックや pH によって色が変わる染料等）及び白色顔料（酸化チタン等）のいずれか又は両方を含むのが好ましい。更にカラー拡散転写方式のフィルム・ユニットでは、中和層と中和タイミング層の組合せからなる中和タイミング機構がカバーシート中、又は受像要素中、あるいは感光要素中に組み込まれているのが好ましい。

【 0 1 9 1 】

本発明に用いられる色素像形成物質は、銀現像に関連して拡散性色素（色素プレカーサーでもよい）を放出する非拡散性化合物であるか、あるいはそれ自体の拡散性が変化するものであり、「写真プロセスの理論」(The Theory of the Photographic Process)第 4 版に記載されている。これらの化合物は、いずれも下記一般式(XII)で表すことができる。一般式(XII)



{DYEは色素基、一時的に短波化された色素基又は色素前駆体基を表し、Yは単なる結合又は連結基を表し、Zは銀現像に関連して（具体的には、画像状に潜像を有する感光性銀塩に対応又は逆対応して）(DYE-Y)_n-Zで表される化合物の拡散性に差を生じさせるか、又は、DYEを放出し、放出されたDYEと(DYE-Y)_n-Zとの間に拡散性において差を生じさせるような性質を有する基を表し、nは1又は2を表し、nが2の時、2つのDYE-Yは同一でも異なってもよい。}

このZの機能により、銀現像部で拡散性となるネガ型化合物と未現像部で拡散性となるポジ型化合物とに大別される。

ネガ型のZの具体例としては、現像の結果酸化し、開裂して拡散性色素を放出するものがあげられる。

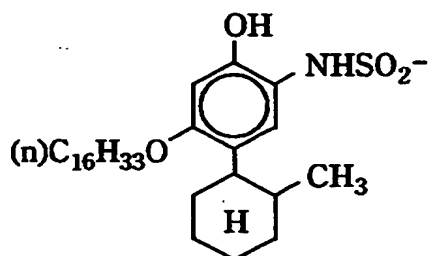
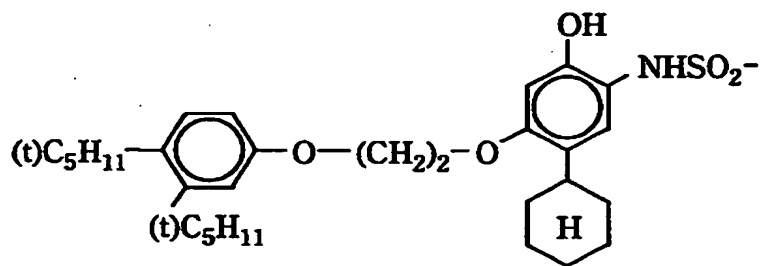
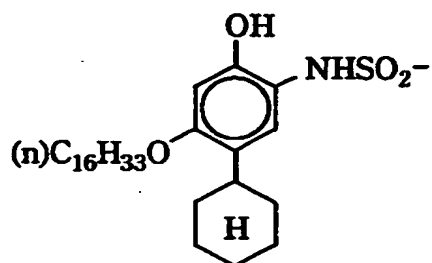
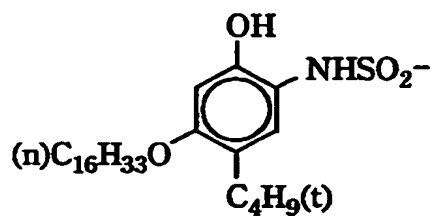
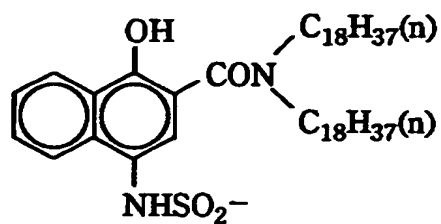
Zの具体例は米国特許 3, 9 2 8, 3 1 2 号、同 3, 9 9 3, 6 3 8 号、同 4, 0 7 6, 5 2 9 号、同 4, 1 5 2, 1 5 3 号、同 4, 0 5 5, 4 2 8 号、同 4

, 053, 312号、同4, 198, 235号、同4, 179, 291号、同4
, 149, 892号、同3, 844, 785号、同3, 443, 943号、同3
, 751, 406号、同3, 443, 939号、同3, 443, 940号、同3
, 628, 952号、同3, 980, 479号、同4, 183, 753号、同4
, 142, 891号、同4, 278, 750号、同4, 139, 379号、同4
, 218, 368号、同3, 421, 964号、同4, 199, 355号、同4
, 199, 354号、同4, 135, 929号、同4, 336, 322号、同4
, 139, 389号、特開昭53-50736号、同51-104343号、同
54-130122号、同53-110827号、同56-12642号、同5
6-16131号、同57-4043号、同57-650号、同57-2073
5号、同53-69033号、同54-130927号、同56-164342
号、同57-119345等に記載されている。

ネガ型の色素放出レドックス化合物のZのうち、特に好ましい基としてはN-置換スルファモイル基（N-置換基としては芳香族炭化水素環やヘテロ環から誘導される基）を挙げることができる。このZの代表的な基を以下に例示するが、これらのみに限定されるものではない。

【0192】

【化 2 4】



【0 1 9 3】

ポジ型の化合物については、アンゲバンテ・ヘミ・インターナショナル・エデ
シオン・インイングリッシュ (Angev.Chem.Int.Ed.Engl.)、22、191 (19

82)に記載されている。

具体例としては、当初アルカリ条件下では拡散性であるが、現像により酸化されて非拡散性となる化合物（色素現像薬）があげられる。この型の化合物に有効なZとしては米国特許2983606号にあげられたものが代表的である。

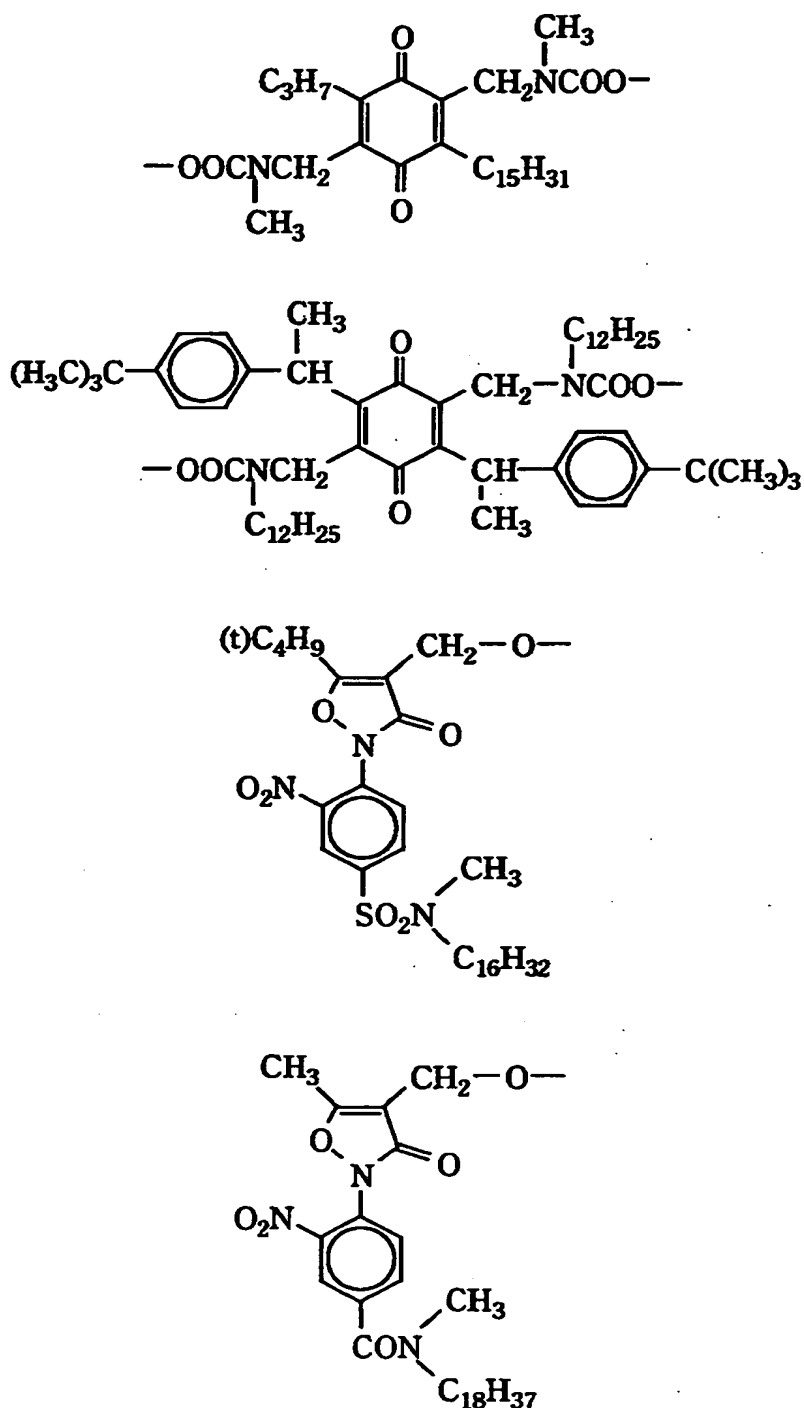
また、別の型としては、アルカリ条件下で自己閉環する等して拡散性色素を放出するが、現像に伴い酸化されると実質的に色素の放出がおこらなくなるようなものである。このような機能を持つZの具体例については、米国特許3,980,479号、特開昭53-69033号、同54-130927号、米国特許3,421,964号、同4,199,355号等に記載されている。

また別な型としては、それ自体は色素を放出しないが、還元されると色素を放出するものがある。この型の化合物は電子供与体とともに組合わせて用い、銀現像によって画像様に酸化した残りの電子供与体との反応によって像様に拡散性色素を放出させることができる。このような機能を持つ原子団については、例えば米国特許4,183,753号、同4,142,891号、同4,278,750号、同4,139,379号、同4,218,368号、特開昭53-110827号、米国特許4,278,750号、同4,356,249号、同4,358,535号、特開昭53-110827号、同54-130927号、同56-164342号、公開技報87-6199号、欧州特許公開220746A2号等に記載されている。

以下にZの具体例を例示するが、これらのみに限定されるものではない。

【0194】

【化 2 5】



【0 1 9 5】

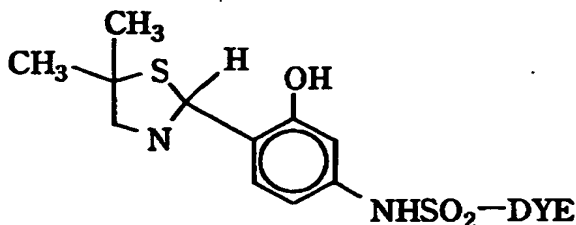
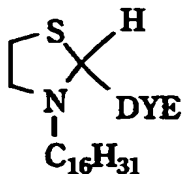
このタイプの化合物が使用される場合には耐拡散性電子供与化合物（ED化合物として周知）又はそのプレカーサー（前駆体）と組合わせて用いるのが好まし

い。ED化合物の例としては例えば米国特許4,263,393号、同4,278,750号、特開昭56-138736号等に記載されている。

また別の型の色素像形成物質の具体例としては、下記のものも使用できる。

【0196】

【化26】



【0197】

この詳細は米国特許3,719,489号や同4,098,783号に記載されている。

一方、前記の一般式のDYEで表わされる色素の具体例は下記の文献に記載されている。

イエロー色素の例：

米国特許3,597,200号、同3,309,199号、同4,013,633号、同4,245,028号、同4,156,609号、同4,139,383号、同4,195,992号、同4,148,641号、同4,148,643号、同4,336,322号：特開昭51-114930号、同56-71072号：Research Disclosure 17630(1978)号、同16475(1977)号に記載されているもの。

マゼンタ色素の例：

米国特許3,453,107号、同3,544,545号、同3,932,380号、同3,931,144号、同3,932,308号、同3,954,4

76号、同4, 233, 237号、同4, 255, 509号、同4, 250, 246号、同4, 142, 891号、同4, 207, 104号、同4, 287, 292号：特開昭52-106, 727号、同53-23, 628号、同55-36, 804号、同56-73, 057号、同56-71060号、同55-134号に記載されているもの。

シアン色素の例：

米国特許3, 482, 972号、同3, 929, 760号、同4, 013, 635号、同4, 268, 625号、同4, 171, 220号、同4, 242, 435号、同4, 142, 891号、同4, 195, 994号、同4, 147, 544号、同4, 148, 642号；英国特許1, 551, 138号；特開昭54-99431号、同52-8827号、同53-47823号、同53-143323号、同54-99431号、同56-71061号；ヨーロッパ特許（EP）53, 037号、同53, 040号；Research Disclosure 17, 630（1978）号、及び同16, 475（1977）号に記載されているもの。

これらの化合物は、特開昭62-215, 272号、144～146頁記載の方法で分散することができる。また、これらの分散物には、特開昭62-215, 272号、137～144頁記載の化合物を含ませてもよい。

【0198】

【実施例】

次に本発明をより詳細に説明するため、以下に実施例を示すが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0199】

実施例1

（種乳剤aの調製）

KBr 0.017g、平均分子量20000の酸化処理ゼラチン0.4gを含む水溶液1164mlを35℃に保ち攪拌した。AgNO₃（1.6g）水溶液とKBr水溶液と平均分子量20000の酸化処理ゼラチン（2.1g）水溶液をトリプルジェット法で48秒間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して13mVに保った。KBr水溶液を加え、銀電位を-66mVと

した後、60℃に昇温した。平均分子量100000のコハク化ゼラチン21gを添加した後、NaCl (5.1g) 水溶液を添加した。AgNO₃ (206.3g) 水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら61分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-44mVに保った。脱塩した後、平均分子量100000のコハク化ゼラチンを加え、40℃でpH5.8、pAg8.8に調整し、種乳剤を調製した。この種乳剤は乳剤1kg当たり、Agを1モル、ゼラチンを80g含有し、平均円相当直径1.46μm、円相当直径の変動係数28%、平均厚み0.046μm、平均アスペクト比32の平板粒子であった。

【0200】

(コアの形成)

上記種乳剤aを134g, KBr1.9g, 平均分子量100000のコハク化ゼラチン22gを含む水溶液1200mlを75℃に保ち攪拌した。AgNO₃ (43.9g) 水溶液とKBr水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して25分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。

【0201】

(第1シェルの形成)

上記コア粒子の形成後、AgNO₃ (43.9g) 水溶液とKBr水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を上上の別のチャンバー内で添加前直前混合して20分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。

【0202】

(第2シェルの形成)

上記第1シェルの形成後、AgNO₃ (42.6g) 水溶液とKBr水溶液と分子量20000のゼラチン水溶液を上上の別のチャンバー内で添加前直前混合して17分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。その後、55℃に降温した。

【 0 2 0 3 】

(第 3 シェルの形成)

上記第 2 シェルの形成後、銀電位を -55 mV に調整し、 AgNO_3 (7.1 g) 水溶液と KI (6.9 g) 水溶液と分子量 20000 のゼラチン水溶液を上記の別のチャンバー内で添加前直前混合して 5 分間に渡って添加した。

【 0 2 0 4 】

(第 4 シェルの形成)

上記第 3 シェルの形成後、 AgNO_3 (66.4 g) 水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で 30 分間に渡って一定流量で添加した。途中で 6 塩化イリジウムカリウムと黄血塩を添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して 30 mV に保った。通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し、 40°C で $\text{pH} 5.8$ 、 $\text{pAg} 8.8$ に調整した。この乳剤を乳剤 b とした。乳剤 B は平均円相当径 $3.3 \mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数 21%、平均厚み $0.090 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比 3.7 の平板粒子であった。また、全投影面積の 70% 以上が円相当径 $3.3 \mu\text{m}$ 以上で厚み $0.090 \mu\text{m}$ 以下の平板粒子により占められていた。色素占有面積を 80 \AA^2 としたときの 1 層飽和被覆量は $1.45 \times 10^{-3} \text{ mol/mol Ag}$ であった。

【 0 2 0 5 】

本発明 1

乳剤 b を 56°C に昇温し、本発明の化合物 I-1 を $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ 添加した後、C-5、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N, N-ジメチルセレノ尿素を添加し最適に化学増感を施した。

本発明 2

本発明の化合物 I-1 の代わりに本発明の化合物 I-4 を用いて、本発明 1 と同様に化学増感した。

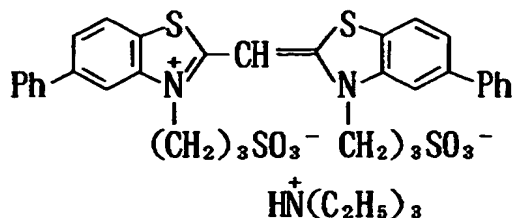
比較例 1 および 2

本発明の化合物 I-1 の代わりに比較色素 H-1 および H-2 を用いて、本発明 1 と同様に化学増感して、比較例 1 および 2 を作成した。

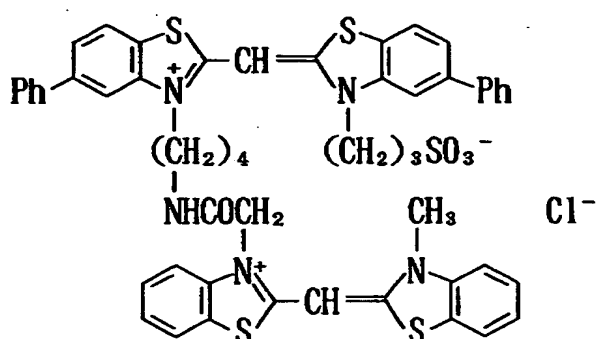
【 0 2 0 6 】

【化 27】

比較色素H-1



比較色素H-2



【0207】

但し増感色素は、特開平11-52507号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム0.8重量部および硫酸ナトリウム3.2重量部をイオン交換水43部に溶解し、増感色素13重量部を添加し、60℃の条件下でデゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。

【0208】

単位面積当たりの光吸収強度の測定は、得られた乳剤をスライドガラス上に薄く塗布し、カールツァイス株式会社製の顕微分光光度計MSP65を用いて以下の方法でそれぞれの粒子の透過スペクトルおよび反射スペクトルを測定して、吸収スペクトルを求めた。透過スペクトルのリファレンスは粒子の存在しない部分を、反射スペクトルは反射率の分かっているシリコンカーバイドを測定してリファレンスとした。測定部は直径1μmの円形アパーチャー部であり、粒子の輪郭にアパーチャー部が重ならないように位置を調整して14000cm⁻¹(714nm)から28000cm⁻¹(357nm)までの波数領域で透過スペクトル及び

反射スペクトルを測定し、 $1 - T$ （透過率） $- R$ （反射率）を吸収率 A として吸収スペクトルを求めた。ハロゲン化銀の吸収を差し引いて吸収率 A' とし、 $-\log(1 - A')$ を波数（ cm^{-1} ）に対して積分した値を $1/2$ にして単位表面積あたりの光吸収強度とした。積分範囲は 14000 cm^{-1} から 28000 cm^{-1} までである。この際、光源はタングステンランプを用い、光源電圧は 8 V とした。光照射による色素の損傷を最小限にするため、一次側のモノクロメータを使用し、波長間隔は 2 nm 、スリット幅を 2.5 nm に設定した。

【0209】

また得られた乳剤にゼラチン硬膜剤、及び塗布助剤を添加し、塗布銀量が 3.0 g-Ag/m^2 になるように、セルロースアセテートフィルム支持体上に、ゼラチン保護層とともに同時塗布した。得られたフィルムをタングステン電球（色温度 2854 K ）に対して連続ウエッジ色フィルターを通して 1 秒間露光した。露光した試料は、下記の表面現像液 MAA-1 を用いて 20°C で 10 分間現像した。

【0210】

表面現像液 MAA-1 処方

| | |
|------------------|--------|
| メトール | 2.5 g |
| L-アスコルビン酸 | 10 g |
| ナボックス（富士フィルム（株）） | 35 g |
| 臭化カリウム | 1 g |
| 水を加えて | 1 リットル |
| pH | 9.8 |

【0211】

現像後、 20°C において以下の定着液で定着を行った。

定着液処方

| | |
|--------------|-------|
| チオ硫酸アンモニウム | 170 g |
| 亜硫酸ナトリウム（無水） | 15 g |
| 硼酸 | 7 g |
| 氷酢酸 | 15 ml |

| | |
|-------------|--------|
| カリ明ばん | 2 0 g |
| エチレンジアミン四酢酸 | 0. 1 g |
| 酒石酸 | 3. 5 g |
| 水を加えて | 1 リットル |

処理したフィルムは富士自動濃度計で光学濃度を測定し、感度は被り+0. 2の光学濃度を与えるのに要した光量の逆数で示し、比較例1の感度を100として表した。また階調は、被り+0. 2～被り+1. 2の濃度差を与えるのに要した光量の比の逆数で表し、比較例1の階調を100として表した。色素吸着量は遠心分離した上清み中の色素を定量することにより求め、また色素占有面積は吸着等温線より求め、これらの値より発色団吸着層数を計算した。

【0 2 1 2】

結果を表1に示した。

【0 2 1 3】

【表1】

表1

| | 光吸収 強度 ¹⁾ | 発色団の吸 着層数 | 吸収スペクト ルの半値幅／ nm | 感度 (F+0.2) | 階調 (F+0.2 ~ F+1.2) |
|------|-------------------------|--------------|------------------------|---------------|--------------------------|
| 本発明1 | 182 | 1. 9 | 135 | 131 | 120 |
| 本発明2 | 188 | 1. 9 | 95 | 262 | 122 |
| 比較例1 | 91 | 0. 9 | 97 | 100 | 100 |
| 比較例2 | 162 | 1. 6 | 155 | 89 | 97 |

1) 200粒子の平均の光吸収強度。

2) 200粒子の平均。

【0 2 1 4】

本発明の化合物は2層目の発色団がJ-会合体を形成するため従来の比較連結

色素H-2（比較例2）と比較して吸収スペクトルの半値幅が小さい。従来の単層J-バンド型色素H-1（比較例1）と同程度のシャープな吸収スペクトルを与えた。本発明の化合物を用いることにより高感硬調化できることが明らかとなった。

【0215】

実施例2

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤A-1からA-3、B～Pを調製した。

（乳剤A-1～A-3の製法）

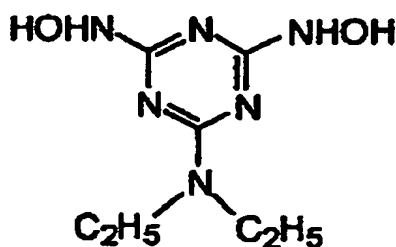
フタル化率97%のフタル化した分子量15000の低分子量ゼラチン31.7g、KBr 31.7gを含む水溶液42.2Lを35℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃ 316.7gを含む水溶液1583mlとKBr 221.5g、分子量15000の低分子量ゼラチン52.7gを含む水溶液1583mlをダブルジェット法で1分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr 52.8gを加えて、AgNO₃ 398.2gを含む水溶液2485mlとKBr 291.1gを含む水溶液2581mlをダブルジェット法で2分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr 47.8gを添加した。その後、40℃に昇温し、充分熟成した。熟成終了後、フタル化率97%のフタル化した分子量10000のゼラチン923gとKBr 79.2gを添加し、AgNO₃ 5103gを含む水溶液15947mlとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.4倍になるように流量加速して12分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。水洗した後、ゼラチンを加えpH 5.7、pAg 8.8、乳剤1kg当たりの銀換算の重量131.8g、ゼラチン重量64.1gに調整し、種乳剤とした。フタル化率97%のフタル化ゼラチン46g、KBr 1.7gを含む水溶液1211mlを75℃に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を9.9g加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を0.3g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃ 7.0gを含む水溶液67.6mlとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル

電極に対して -20 mV に保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、 2 mg と二酸化チオ尿素 2 mg を添加した後、反応容器外に設置した攪拌装置に AgNO_3 、 134.4 g を含む水溶液、 762 ml と KBr 90.1 g と KI 9.46 g および分子量 20000 のゼラチンを 38.1 g 含んだ水溶液 762 ml を同時に添加してヨウ化銀含量 $7\text{ mol}\%$ の AgBrI 微粒子乳剤（平均サイズ： $0.015\text{ }\mu\text{m}$ ）を調製しながら反応容器内にこの AgBrI 乳剤を 90 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -30 mV に保った。 AgNO_3 、 45.6 g を含む水溶液 121.3 ml と KBr 水溶液をダブルジェット法で 22 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して $+20\text{ mV}$ に保った。 82°C に昇温し、 KBr を添加して銀電位を -80 mV に調整した後、 $0.037\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズの AgI 微粒子乳剤を KI 重量換算で 6.33 g 添加した。添加終了後、直ちに、 AgNO_3 、 66.4 g を含む水溶液 206.2 ml を 16 分間に渡り添加した。添加初期の 5 分間は KBr 水溶液で銀電位を -80 mV に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し 40°C で pH 、 5.8 、 pAg 、 8.7 に調整した。。化合物 11 および 12 を添加した後、 60°C に昇温した。

【0216】

【化28】

化合物11



【0217】

【化29】

化合物12



【 0 2 1 8 】

乳剤 A - 1

本発明の化合物 I-4 を $4.50 \times 10^{-4} \text{ mol / mol Ag}$ 添加した後、C-5、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N, N-ジメチルセレノ尿素を添加し最適に化学増感を施した。

乳剤 A - 2 および 3

本発明の化合物 I-4 の替わりに前記の比較色素 H-1 および H-2 を用いて、乳剤 A - 1 と同様に化学増感し、乳剤 A-2 および A-3 を作成した。

但し増感色素は、特開平 1 1 - 5 2 5 0 7 号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム 0.8 重量部および硫酸ナトリウム 3.2 重量部をイオン交換水 43 部に溶解し、増感色素 13 重量部を添加し、60℃の条件下でデゾルバー翼を用い 2000 rpm で 20 分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で 80% 以内に転位が存在しない粒子が全数の 99.8% 存在した。また、粒子外周部から投影面積で 20% の粒子周辺部には一粒子当たり平均 12 本の転位線が観察された。

(乳剤 B の製法) (低感度青感性層用乳剤)

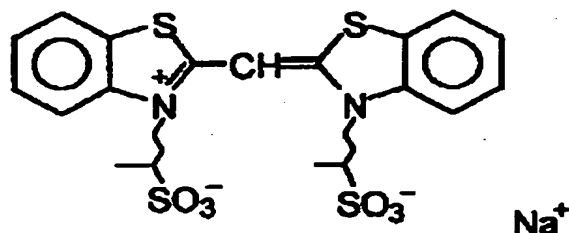
低分子量ゼラチン 0.96 g, KBr, 0.9 g を含む水溶液 1192 ml を 40℃ に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃、1.49 g を含む水溶液 37.5 ml と KBr を 1.5 g 含む水溶液 37.5 ml をダブルジェット法で 30 秒間に渡り添加した。KBr を 1.2 g 添加した後、75℃ に昇温し熟成した。充分熟成した後、アミノ基をトリメリット酸で化学修飾した分子量 100000 のトリメリット化ゼラチン、30 g を添加し、pH を 7 に調整した。二酸化チオ尿素 6 mg を添加した。AgNO₃、29 g を含む水溶液 116 ml と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3 倍になるように流量加速して添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。AgNO₃、110.2 g を含む水溶液 440.6 ml と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5.1 倍になるように流量加速して 30 分間に渡り添

加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が15.8mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して0mVに保った。AgNO₃、24.1gを含む水溶液96.5mlとKBr水溶液をダブルジェット法で3分間に渡り添加した。この時、銀電位を0mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム、26mgを添加した後、55℃に降温し、KBr水溶液を添加し銀電位を-90mVに調整した。前述したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で8.5g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃、57gを含む水溶液228mlを5分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が+20mVになるようにKBr水溶液で調整した。増感色素11および12を添加した後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および化合物14を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀1molあたり10⁻¹から10⁻⁸molの添加量範囲から選択したことを意味する。

【0219】

【化30】

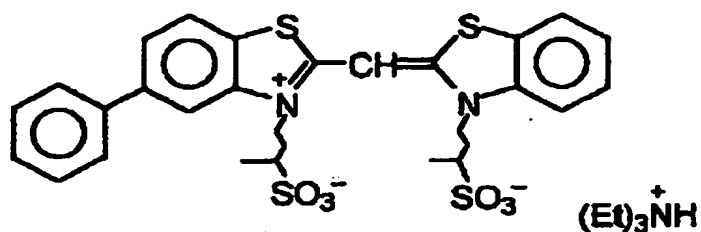
増感色素11



【0220】

【化 3 1】

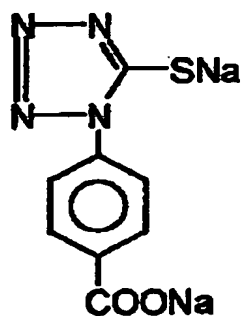
増感色素12



【0 2 2 1】

【化 3 2】

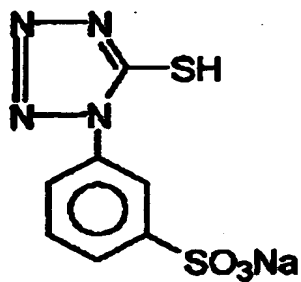
化合物13



【0 2 2 2】

【化 3 3】

化合物14



【0 2 2 3】

(乳剤Cの製法) (低感度青感性層用乳剤)

1 g 当たり 35 μ mol のメチオニンを含む分子量 100000 のフタル化率 97% のフタル化ゼラチン 1.02 g, KBr 0.97 g を含む水溶液 119.2 ml を 35℃ に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃、4.47 g を含む水溶液

、42 ml と KBr、3.16 g 含む水溶液、42 ml をダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。KBr を2.6 g 添加した後、66℃に昇温し、充分熟成した。熟成終了後、Em-B の調製で使用した分子量100000 のトリメリット化ゼラチン41.2 g と NaCl、18.5 g を添加した。pH を7.2 に調整した後、ジメチルアミンボラン、8 mg を添加した。AgNO₃、26 g を含む水溶液203 ml と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.8 倍になるように添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-30 mV に保った。AgNO₃、110.2 g を含む水溶液440.6 ml と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1 倍になるように流量加速して24 分間に渡り添加した。この時、Em-A の調製で使用した AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が2.3 mol % になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-20 mV に保った。1 N のチオシアン酸カリウム水溶液10.7 ml を添加した後、AgNO₃、24.1 g を含む水溶液153.5 ml と KBr 水溶液をダブルジェット法で2分30 秒間に渡り添加した。この時、銀電位を10 mV に保った。KBr 水溶液を添加して銀電位を-70 mV に調整した。前述した AgI 微粒子乳剤を KI 重量換算で6.4 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO₃、57 g を含む水溶液404 ml を45 分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が-30 mV になるように KBr 水溶液で調整した。Em-B とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

(乳剤Dの製法) (低感度青感性層乳剤)

Em-C の調製において核形成時の AgNO₃ 添加量を2.0 倍に変更した。そして、最終の AgNO₃、57 g を含む水溶液404 ml の添加終了時の電位が+90 mV になるように KBr 水溶液で調整するように変更した。それ以外は Em-C とほぼ同様にして調製した。

(乳剤Eの製法) (480～550 nm に分光感度ピークを有するマゼンタ発色層)

(赤感性層に重層効果を与える層)

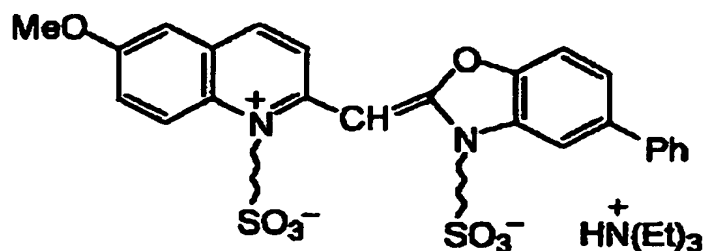
分子量15000 の低分子量ゼラチン、0.71 g、KBr、0.92 g、Em-A の調製で使用した変成シリコンオイル0.2 g を含む水溶液1200 ml を

39℃に保ち、pHを1.8に調整し激しく攪拌した。AgNO₃、0.45gを含む水溶液と1.5mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で17秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。56℃に昇温し熟成した。充分熟成した後、1g当たり35μmolのメチオニンを含む分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン20gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr、2.9gを添加した。AgNO₃、28.8gを含む水溶液288mlとKBr水溶液をダブルジェット法で53分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。KBr、2.5gを添加した後、AgNO₃、87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して63分間に渡り添加した。この時、上述のAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が10.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-70mVに保った。二酸化チオ尿素、1mgを添加した後、AgNO₃、41.8gを含む水溶液132mlとKBr水溶液をダブルジェット法で25分間に渡り添加した。添加終了時の電位を+20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2mgを添加した後、pHを7.3に調整した。KBrを添加して銀電位を-70mVに調整した後、上述のAgI微粒子乳剤をKI重量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃、66.4gを含む水溶液609mlを10分間に渡り添加した。添加初期の6分間はKBr水溶液で銀電位を-70mVに保った。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH6.5、pAg、8.2に調整した。上述したAgI微粒子乳剤を銀1molに対して0.0004mol添加した後、増感色素13および14を添加した。チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および14を添加した。

【0224】

【化 3 4】

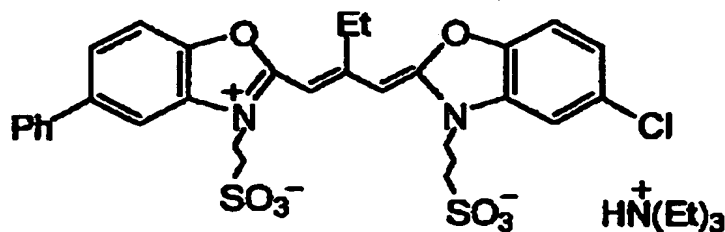
増感色素13



【0225】

【化 3 5】

増感色素14



【0226】

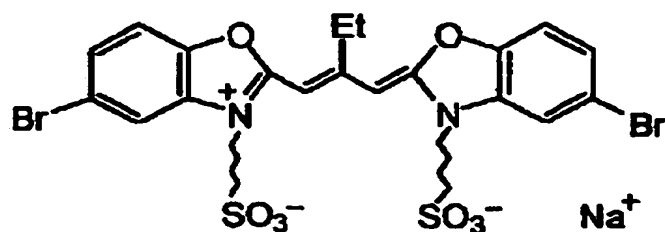
(乳剤Fの製法) (中感度緑感性層用乳剤)

Em-Eの調製において核形成時のAgNO₃添加量を3.1倍に変更した以外はEm-Eとほぼ同様にして調製した。但しEm-Eの増感色素を増感色素12, 15, 16および17に変更した。

【0227】

【化 3 6】

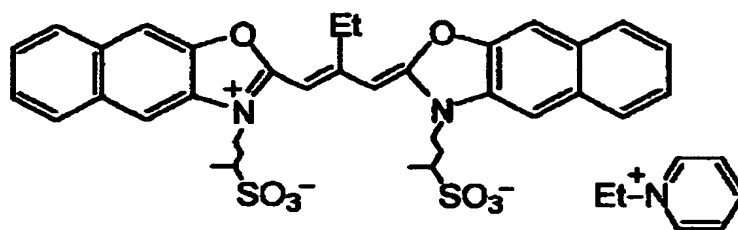
増感色素15



【0228】

【化 37】

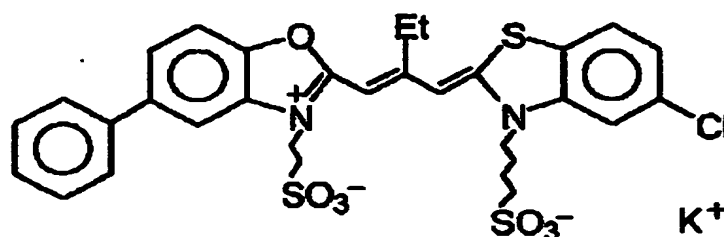
増感色素16



【0229】

【化 38】

増感色素17



【0230】

(乳剤Gの製法) (低感度緑感性層用乳剤)

分子量15000の低分子量ゼラチン0.70g, KBr, 0.9g, KI, 0.175g, Em-Aの調製で使用した変成シリコンオイル0.2gを含む水溶液1200mlを33℃に保ち, pHを1.8に調製し激しく攪拌した。AgNO₃、1.8gを含む水溶液と3.2mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。この時, KBrの過剰濃度を一定に保った。69℃に昇温し熟成した。熟成終了後, 1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン27.8gを添加した。pHを6.3に調製した後, KBr, 2.9gを添加した。AgNO₃、27.58gを含む水溶液270mlとKBr水溶液をダブルジェット法で37分間に渡り添加した。この時, 分子量15000の低分子量ゼラチン水溶液とAgNO₃水溶液とKI水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して調製した粒子サイズ0.008μmのAgI微粒子乳剤

をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。KBr, 2.6gを添加した後、 AgNO_3 、87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.1倍になるように流量加速して49分間に渡り添加した。この時、上述の添加前直前混合して調製したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が7.9mol%になるように同時に流量加速し、かつ銀電位を-70mVに保った。二酸化チオ尿素、1mgを添加した後、 AgNO_3 、41.8gを含む水溶液132mlとKBr水溶液をダブルジェット法で20分間に渡り添加した。添加終了時の電位を+20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。78℃に昇温し、pHを9.1に調整した後、KBrを添加して電位を-60mVにした。Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちに AgNO_3 、66.4gを含む水溶液321mlを4分間に渡り添加した。添加初期の2分間はKBr水溶液で銀電位を-60mVに保った。Em-Fとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

(乳剤Hの製法) (低感度緑感性層用乳剤)

イオン交換した分子量100000のゼラチン17.8g, KBr, 6.2g, KI, 0.46gを含む水溶液を45℃に保ち激しく攪拌した。 AgNO_3 、11.85gを含む水溶液とKBrを3.8g含む水溶液をダブルジェット法で47秒間に渡り添加した。63℃に昇温後、イオン交換した分子量100000のゼラチン24.1gを添加し、熟成した。充分熟成した後、 AgNO_3 、133.4gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.6倍になるように20分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+40mVに保った。また添加開始10分後に K_2IrCl_6 を0.1mg添加した。NaClを7g添加した後、 AgNO_3 を45.6g含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で12分間に渡って添加した。この時、銀電位を+90mVに保った。また添加開始から6分間に渡って黄血塩を29mg含む水溶液100mlを添加した。KBrを14.4g添加した後、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.3g添加した。添加終了後、直ちに AgNO_3 、42.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジ

エット法で11分間に渡り添加した。この時、銀電位を+90mVに保った。Em-Fとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

(乳剤Iの製法) (低感度緑感性層用乳剤)

Em-Hの調製において核形成時の温度を38℃に変更した以外はほぼ同様にして調製した。

(乳剤Jの製法) (高感度赤感性層用乳剤)

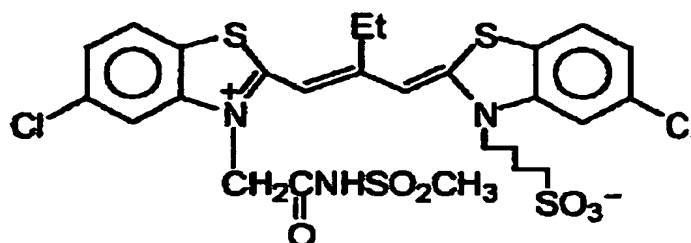
フタル化率97%の分子量100000のフタル化ゼラチン、0.38g, KBr, 0.99gを含む水溶液1200mlを60℃に保ち、pHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO₃、1.96gを含む水溶液とKBr, 1.97g, KI, 0.172gを含む水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熟成終了後、1g当たり35μmolのメチオニンを含む分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン12.8gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr, 2.99g, NaCl 6.2gを添加した。AgNO₃、27.3gを含む水溶液60.7mlとKBr水溶液をダブルジェット法で35分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-50mVに保った。AgNO₃、65.6gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して37分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が6.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-50mVに保った。二酸化チオ尿素、1.5mgを添加した後、AgNO₃、41.8gを含む水溶液132mlとKBr水溶液をダブルジェット法で13分間に渡り添加した。添加終了時の銀電位を+40mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2mgを添加した後、KBrを添加して銀電位を-100mVに調整した。上述のAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.2g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃、88.5gを含む水溶液300mlを8分間に渡り添加した。添加終了時の電位が+60mVになるようにKBr水溶液の添加で調整した。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH6.5, pAg, 8.2に調整した。化合物11および12を添加した後、61℃に昇温した。増感色素18, 19, 20

および21を添加した後、 K_2IrCl_6 、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および14を添加した。

【0231】

【化39】

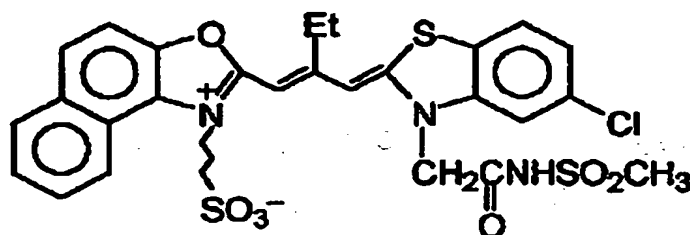
増感色素18



【0232】

【化40】

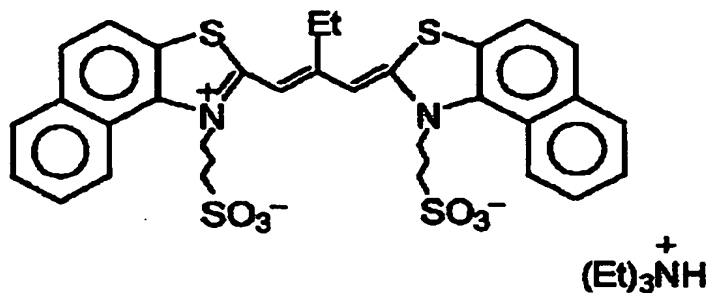
増感色素19



【0233】

【化41】

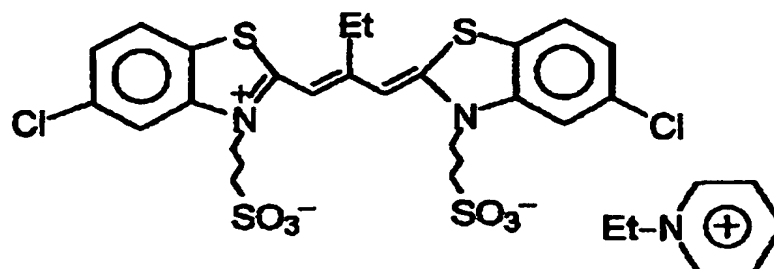
増感色素20



【0234】

【化 4 2】

増感色素21



【0235】

(乳剤Kの製法) (中感度赤感性層用乳剤)

分子量15000の低分子量ゼラチン4.9g, KBr, 5.3gを含む水溶液1200mlを60℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃、8.75gを含む水溶液27mlとKBr, 6.45gを含む水溶液36mlを1分間に渡りダブルジェット法で添加した。77℃に昇温した後, AgNO₃、6.9gを含む水溶液21mlを2.5分間に渡り添加した。NH₄NO₃、26g, 1N, NaOH, 56mlを順次, 添加した後, 熟成した。熟成終了後pHを4.8に調製した。AgNO₃、141gを含む水溶液438mlとKBrを102.6g含む水溶液458mlをダブルジェット法で最終流量が初期流量の4倍になるように添加した。55℃に降温した後, AgNO₃、7.1gを含む水溶液240mlとKIを6.46g含む水溶液をダブルジェット法で5分間に渡り添加した。KBrを7.1g添加した後, ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム, 4mgとK₂IrCl₆, 0.05mg添加した。AgNO₃、57.2gを含む水溶液177mlとKBr, 40.2gを含む水溶液, 223mlを8分間に渡ってダブルジェット法で添加した。Em-Jとほぼ同様に水洗し, 化学増感した。

(乳剤Lの製法) (中感度赤感性層用乳剤)

Em-Kの調製において核形成時の温度を42℃に変更した以外は, ほぼ同様にして調製した。

(乳剤M, N, Oの製法) (低感度赤感性層用乳剤)

Em-HまたはEm-Iとほぼ同様にして調製した。但し化学増感はEm-Jとほぼ同様の方法で行った。

(乳剤 P の製法) (高感度緑感性層用乳剤)

(種乳剤 a の調製)

KBr 0.017 g、平均分子量 20000 の酸化処理ゼラチン 0.4 g を含む水溶液 1164 ml を 60℃ に保ち攪拌した。AgNO₃ (1.6 g) 水溶液と KBr 水溶液と平均分子量 20000 の酸化処理ゼラチン (2.1 g) 水溶液をトリプルジェット法で 30 秒間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して 13 mV に保った。KBr 水溶液を加え、銀電位を -66 mV とした後、60℃ に昇温した。平均分子量 100000 のコハク化ゼラチン 21 g を添加した後、NaCl (5.1 g) 水溶液を添加した。AgNO₃ (206.3 g) 水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら 61 分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -44 mV に保った。脱塩した後、平均分子量 100000 のコハク化ゼラチンを加え、40℃ で pH 5.8、pAg 8.8 に調整し、種乳剤を調製した。この種乳剤は乳剤 1 kg 当たり、Ag を 1 モル、ゼラチンを 80 g 含有し、平均円相当直径 1.46 μm、円相当直径の変動係数 28%、平均厚み 0.046 μm、平均アスペクト比 45 の平板粒子であった。(コアの形成)

上記種乳剤 a を 13.4 g、KBr 1.9 g、平均分子量 100000 のコハク化ゼラチン 22 g を含む水溶液 1200 ml を 75℃ に保ち攪拌した。AgNO₃ (43.9 g) 水溶液と KBr 水溶液と分子量 20000 のゼラチン水溶液を特開平 10-43570 号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して 25 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -40 mV に保った。

(第 1 シェルの形成)

上記コア粒子の形成後、AgNO₃ (43.9 g) 水溶液と KBr 水溶液と分子量 20000 のゼラチン水溶液を上上の別のチャンバー内で添加前直前混合して 20 分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -40 mV に保った。

(第 2 シェルの形成)

上記第 1 シェルの形成後、AgNO₃ (42.6 g) 水溶液と KBr 水溶液と

分子量 2 0 0 0 0 のゼラチン水溶液を同上の別のチャンバー内で添加前直前混合して 1 7 分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して - 2 0 m V に保った。その後、5 5 ℃ に降温した。

(第 3 シェルの形成)

上記第 2 シェルの形成後、銀電位を - 5 5 m V に調整し、A g N O ₃ (7 . 1 g) 水溶液と K I (6 . 9 g) 水溶液と分子量 2 0 0 0 0 のゼラチン水溶液を同上の別のチャンバー内で添加前直前混合して 5 分間に渡って添加した。

(第 4 シェルの形成)

上記第 3 シェルの形成後、A g N O ₃ (6 6 . 4 g) 水溶液と K B r 水溶液をダブルジェット法で 3 0 分間に渡って一定流量で添加した。途中で 6 塩化イリジウムカリウムと黄血塩を添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して 3 0 m V に保った。通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し、4 0 ℃ で p H 5 . 8 、 p A g 8 . 8 に調整した。この乳剤を乳剤 b とした。乳剤 b は平均円相当径 3 . 3 μ m 、円相当径の変動係数 2 1 % 、平均厚み 0 . 0 9 0 μ m 、平均アスペクト比 3 7 の平板粒子であった。また、全投影面積の 7 0 % 以上が円相当径 3 . 3 μ m 以上で厚み 0 . 0 9 0 μ m 以下の平板粒子により占められていた。

このようにして得られたハロゲン化銀乳剤 A ~ P の特性を (表 2) に示す。

【 0 2 3 6 】

【表 2】

表2 (ハロゲン化銀乳剤A～Pの粒子特性)

| 乳剤 No. | 使用層 | 球相当径 (μm) | アスペクト比 | I含有率 (mol%) | Cl含有率 (mol%) |
|-----------|--------------------|---------------------------|--------|----------------|-----------------|
| A | 高感度青感性層 | 1. 7 | 12. 0 | 6. 1 | 0 |
| B | 低感度青感性層 | 1. 0 | 12. 2 | 10. 0 | 0 |
| C | " | 0. 7 | 1. 0 | 4. 0 | 1 |
| D | " | 0. 4 | 3. 5 | 4. 1 | 2 |
| E | 赤感性層に重層 効果を与える層 | 1. 1 | 20. 6 | 6. 7 | 0 |
| F | 中感度緑感性層 | 1. 2 | 18. 0 | 6. 9 | 0 |
| G | 低中感度緑感性層 | 0. 9 | 15. 9 | 6. 1 | 0 |
| H | 低感度緑感性層 | 0. 7 | 8. 0 | 6. 0 | 2 |
| I | " | | | | |
| J | 高感度赤感性層 | 1. 3 | 24. 0 | 3. 5 | 2 |
| K | 中感度赤感性層 | 1. 0 | 20. 0 | 4. 0 | 0 |
| L | " | 0. 8 | 19. 0 | 3. 6 | 0 |
| M | 低感度赤感性層 | 0. 6 | 8. 9 | 2. 9 | 2 |
| N | " | 0. 4 | 6. 0 | 2. 0 | 2 |
| O | " | 0. 3 | 3. 0 | 1. 0 | 2 |
| P | 高感度緑感層 | 1. 3 | 23. 0 | 3. 7 | 2 |

【0237】

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326 (チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2重量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに

250℃で6秒間熱固定して厚さ90 μ mのPEN（ポリエチレンナフタレート）フィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料（公開技法：公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5）を適当量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/m²、ソウジウム α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/m²、サリチル酸0.04g/m²、p-クロロフェノール0.2g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂0.012g/m²、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物0.02g/m²の下塗液を塗布して（10cc/m²、バーコーター使用）、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施した（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている）。

3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005 μ mの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は5 Ω ·cmの微粒子粉末の分散物（2次凝集粒子径約0.08 μ m）を0.2g/m²、ゼラチン0.05g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂0.02g/m²、ポリ（重合度10）オキシエチレン-p-ノニルフェノール0.005g/m²及びレゾルシンと塗布した。

3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ（重合度15）オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン（15重量%）で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄（比表面積43m²/g、長軸0.14 μ m、単軸0.03 μ m、飽和磁化89emu/g、Fe⁺²/Fe⁺³=6/94、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2重量%で処理されてい

る) 0.06 g/m^2 をジアセチルセルロース 1.2 g/m^2 (酸化鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施した)、硬化剤として $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OCONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NCO})_3$ 0.3 g/m^2 を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚 $1.2 \mu\text{m}$ の磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子 ($0.3 \mu\text{m}$) と 3-ポリ (重合度 15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン (15 重量%) で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ ($0.15 \mu\text{m}$) をそれぞれ 10 mg/m^2 となるように添加した。乾燥は 115°C 、6 分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。X-ライト (ブルーフィルター) での磁気記録層の DB の色濃度増加率は約 0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは 4.2 emu/g 、保磁力 $7.3 \times 10^4 \text{ A/m}$ 、角形比は 65% であった。

3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース (25 mg/m^2)、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{COOC}_{40}\text{H}_{81}$ (化合物 a, 6 mg/m^2) / $\text{C}_{50}\text{H}_{101}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$ (化合物 b, 9 mg/m^2) 混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル (1/1) 中で 105°C で溶融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル (10 倍量) に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物 (平均粒径 $0.01 \mu\text{m}$) にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子 ($0.3 \mu\text{m}$) と研磨剤の 3-ポリ (重合度 15) オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン (15 重量%) で被覆された酸化アルミ ($0.15 \mu\text{m}$) をそれぞれ 15 mg/m^2 となるように添加した。乾燥は 115°C 、6 分行った (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。滑り層は、動摩擦係数 0.06 ($5 \text{ mm}\phi$ のステンレス硬球、荷重 100 g 、スピード 6 cm/分)、静摩擦係数 0.07 (クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も 0.12 と優れた特性であった。

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガ感光材料である試料 101~103 を作成した。すなわち、第 14 層に

おける沃臭化銀乳剤 A - 1 をそれぞれ乳剤 A - 2 および A - 3 に置きかえることにより、各々試料 1 0 1 ~ 1 0 3 を作成した。

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

| | |
|------------------|-----------------|
| E x C : シアンカプラー | U V : 紫外線吸収剤 |
| E x M : マゼンタカプラー | H B S : 高沸点有機溶剤 |
| E x Y : イエローカプラー | H : ゼラチン硬化剤 |

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

第 1 層 (第 1 ハレーション防止層)

| | | |
|--------------------------------------|---|----------|
| 黒色コロイド銀 | 銀 | 0. 1 5 5 |
| 0. 0 7 μ の表面かぶらせ A g B r I (2) | 銀 | 0. 0 1 |
| ゼラチン | | 0. 8 7 |
| E x C - 1 | | 0. 0 0 2 |
| E x C - 3 | | 0. 0 0 2 |
| C p d - 2 | | 0. 0 0 1 |
| H B S - 1 | | 0. 0 0 4 |
| H B S - 2 | | 0. 0 0 2 |

第 2 層 (第 2 ハレーション防止層)

| | | |
|------------------|---|-----------------------|
| 黒色コロイド銀 | 銀 | 0. 0 6 6 |
| ゼラチン | | 0. 4 0 7 |
| E x M - 1 | | 0. 0 5 0 |
| E x F - 1 | | $2. 0 \times 10^{-3}$ |
| H B S - 1 | | 0. 0 7 4 |
| 固体分散染料 E x F - 2 | | 0. 0 1 5 |
| 固体分散染料 E x F - 3 | | 0. 0 2 0 |

第 3 層 (中間層)

| | |
|------------------------|-------|
| 0.07 μ の AgBrI (2) | 0.020 |
| Exc-2 | 0.022 |
| ポリエチルアクリレートラテックス | 0.085 |
| ゼラチン | 0.294 |

第4層（低感度赤感乳剤層）

| | | |
|---------|---|-------|
| 沃臭化銀乳剤M | 銀 | 0.065 |
| 沃臭化銀乳剤N | 銀 | 0.100 |
| 沃臭化銀乳剤O | 銀 | 0.158 |
| Exc-1 | | 0.109 |
| Exc-3 | | 0.044 |
| Exc-4 | | 0.072 |
| Exc-5 | | 0.011 |
| Exc-6 | | 0.003 |
| Cpd-2 | | 0.025 |
| Cpd-4 | | 0.025 |
| HBS-1 | | 0.17 |
| ゼラチン | | 0.80 |

第5層（中感度赤感乳剤層）

| | | |
|---------|---|-------|
| 沃臭化銀乳剤K | 銀 | 0.21 |
| 沃臭化銀乳剤L | 銀 | 0.62 |
| Exc-1 | | 0.14 |
| Exc-2 | | 0.026 |
| Exc-3 | | 0.020 |
| Exc-4 | | 0.12 |
| Exc-5 | | 0.016 |
| Exc-6 | | 0.007 |
| Cpd-2 | | 0.036 |
| Cpd-4 | | 0.028 |
| HBS-1 | | 0.16 |

| | | |
|------|--|--------|
| ゼラチン | | 1. 1 8 |
|------|--|--------|

第 6 層 (高感度赤感乳剤層)

| | | |
|-----------|---|----------|
| 沃臭化銀乳剤 J | 銀 | 1. 6 7 |
| E x C - 1 | | 0. 1 8 |
| E x C - 3 | | 0. 0 7 |
| E x C - 6 | | 0. 0 2 9 |
| E x C - 7 | | 0. 0 1 0 |
| E x Y - 5 | | 0. 0 0 8 |
| C p d - 2 | | 0. 0 4 6 |
| C p d - 4 | | 0. 0 7 7 |
| H B S - 1 | | 0. 2 5 |
| H B S - 2 | | 0. 1 2 |
| ゼラチン | | 2. 1 2 |

第 7 層 (中間層)

| | | |
|------------------|--|----------|
| C p d - 1 | | 0. 0 8 9 |
| 固体分散染料 E x F - 4 | | 0. 0 3 0 |
| H B S - 1 | | 0. 0 5 0 |
| ポリエチルアクリレートラテックス | | 0. 8 3 |
| ゼラチン | | 0. 8 4 |

第 8 層 (重層効果ドナー層 (赤感層へ重層効果を与える層))

| | | |
|-----------|---|----------|
| 沃臭化銀乳剤 E | 銀 | 0. 5 6 0 |
| C p d - 4 | | 0. 0 3 0 |
| E x M - 2 | | 0. 0 9 6 |
| E x M - 3 | | 0. 0 2 8 |
| E x Y - 1 | | 0. 0 3 1 |
| E x G - 1 | | 0. 0 0 6 |
| H B S - 1 | | 0. 0 8 5 |
| H B S - 3 | | 0. 0 0 3 |
| ゼラチン | | 0. 5 8 |

第 9 層 (低感度緑感乳剤層)

| | | |
|-----------|---|----------|
| 沃臭化銀乳剤 G | 銀 | 0. 3 9 |
| 沃臭化銀乳剤 H | 銀 | 0. 2 8 |
| 沃臭化銀乳剤 I | 銀 | 0. 3 5 |
| E x M - 2 | | 0. 3 6 |
| E x M - 3 | | 0. 0 4 5 |
| E x G - 1 | | 0. 0 0 5 |
| H B S - 1 | | 0. 2 8 |
| H B S - 3 | | 0. 0 1 |
| H S B - 4 | | 0. 2 7 |
| ゼラチン | | 1. 3 9 |

第 1 0 層 (中感度緑感乳剤層)

| | | |
|-----------|---|-----------------------|
| 沃臭化銀乳剤 F | 銀 | 0. 2 0 |
| 沃臭化銀乳剤 G | 銀 | 0. 2 5 |
| E x C - 6 | | 0. 0 0 9 |
| E x M - 2 | | 0. 0 3 1 |
| E x M - 3 | | 0. 0 2 9 |
| E x Y - 1 | | 0. 0 0 6 |
| E x M - 4 | | 0. 0 2 8 |
| E x G - 1 | | 0. 0 0 5 |
| H B S - 1 | | 0. 0 6 4 |
| H B S - 3 | | $2. 1 \times 10^{-3}$ |
| ゼラチン | | 0. 4 4 |

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層)

| | | |
|---------------|---|----------|
| 実施例 - 2 の乳剤 P | 銀 | 1. 2 0 0 |
| E x C - 6 | | 0. 0 0 4 |
| E x M - 1 | | 0. 0 1 6 |
| E x M - 3 | | 0. 0 3 6 |
| E x M - 4 | | 0. 0 2 0 |

| | |
|------------------|-------|
| ExM-5 | 0.004 |
| ExY-5 | 0.003 |
| ExM-2 | 0.013 |
| ExG-1 | 0.005 |
| Cpd-4 | 0.007 |
| HBS-1 | 0.18 |
| ポリエチルアクリレートラテックス | 0.099 |
| ゼラチン | 1.11 |

第12層（イエローフィルター層）

| | | |
|-------------|---|-------|
| 黄色コロイド銀 | 銀 | 0.047 |
| Cpd-1 | | 0.16 |
| 固体分散染料ExF-5 | | 0.010 |
| 固体分散染料ExF-6 | | 0.010 |
| HBS-1 | | 0.082 |
| ゼラチン | | 1.057 |

第13層（低感度青感乳剤層）

| | | |
|---------|---|----------------------|
| 沃臭化銀乳剤B | 銀 | 0.18 |
| 沃臭化銀乳剤C | 銀 | 0.20 |
| 沃臭化銀乳剤D | 銀 | 0.07 |
| ExC-1 | | 0.041 |
| ExC-8 | | 0.012 |
| ExY-1 | | 0.035 |
| ExY-2 | | 0.71 |
| ExY-3 | | 0.10 |
| ExY-4 | | 0.005 |
| Cpd-2 | | 0.10 |
| Cpd-3 | | 4.0×10^{-3} |
| HBS-1 | | 0.24 |
| ゼラチン | | 1.41 |

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層)

| | | |
|------------|---|----------------------|
| 沃臭化銀乳剤 A-1 | 銀 | 0.75 |
| ExC-1 | | 0.013 |
| ExY-2 | | 0.31 |
| ExY-3 | | 0.05 |
| ExY-6 | | 0.062 |
| Cpd-2 | | 0.075 |
| Cpd-3 | | 1.0×10^{-3} |
| HBS-1 | | 0.10 |
| ゼラチン | | 0.91 |

第 1 5 層 (第 1 保護層)

| | | |
|------------------------|---|----------------------|
| 0.07 μ の AgBrI (2) | 銀 | 0.30 |
| UV-1 | | 0.21 |
| UV-2 | | 0.13 |
| UV-3 | | 0.20 |
| UV-4 | | 0.025 |
| F-18 | | 0.009 |
| F-19 | | 0.005 |
| F-20 | | 0.005 |
| HBS-1 | | 0.12 |
| HBS-4 | | 5.0×10^{-2} |
| ゼラチン | | 2.3 |

第 1 6 層 (第 2 保護層)

| | | |
|----------------------|--|----------------------|
| H-1 | | 0.40 |
| B-1 (直径 1.7 μ m) | | 5.0×10^{-2} |
| B-2 (直径 1.7 μ m) | | 0.15 |
| B-3 | | 0.05 |
| S-1 | | 0.20 |
| ゼラチン | | 0.75 |

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。また、第8層の塗布液にハロゲン化銀1モル当たり 8.5×10^{-3} グラム、第11層に 7.9×10^{-3} グラムのカルシウムを硝酸カルシウム水溶液で添加し、試料を作製した。更に帯電防止性を良くするためにW-1、W-6、W-7、W-8を少なくとも1種含有しており、塗布性を良くするためW-2、W-5を少なくとも1種含有している。

有機固体分散染料の分散物の調製

下記、E x F-3を次の方法で分散した。即ち、水21.7ミリリットル及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3ミリリットル並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度10）0.5gとを700ミリリットルのポットミルに入れ、染料E x F-2を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ（直径1mm）500ミリリットルを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は $0.44 \mu\text{m}$ であった。

同様に、E x F-4の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、 $0.24 \mu\text{m}$ 、 $0.45 \mu\text{m}$ 、 $0.52 \mu\text{m}$ であった。E x F-2は欧州特許出願公開（EP）第549,489A号明細書の実施例1に記載の微小析出（Microprecipitation）分散方法により分散した。平均粒径は $0.06 \mu\text{m}$ であった。

E x F-6の固体分散物を以下の方法で分散した。

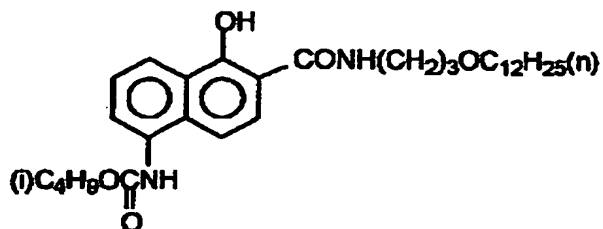
水を18%含むE x F-6のウェットケーキ2800gに4000gの水及びW-2の3%溶液を376g加えて攪拌し、E x F-6の濃度32%のスラリーとした。次にアイメックス（株）製ウルトラビスコムル（UVM-2）に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700ml充填し、スラリーを通して周速約 10 m/sec 、吐出量 0.5 リットル/min で8時間粉碎した。

上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

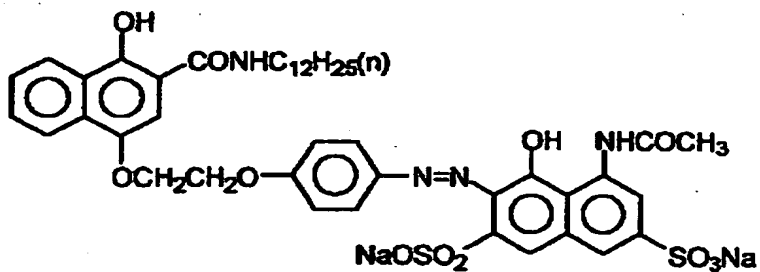
【0238】

【化43】

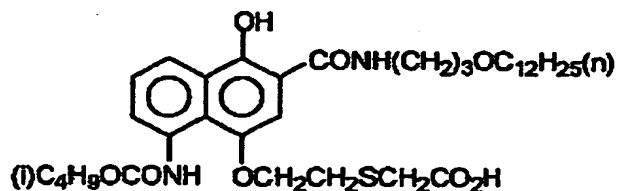
ExC-1



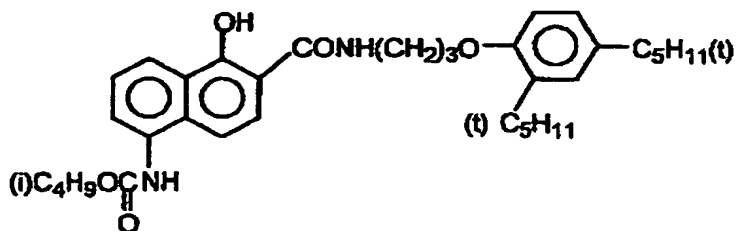
ExC-2



ExC-3



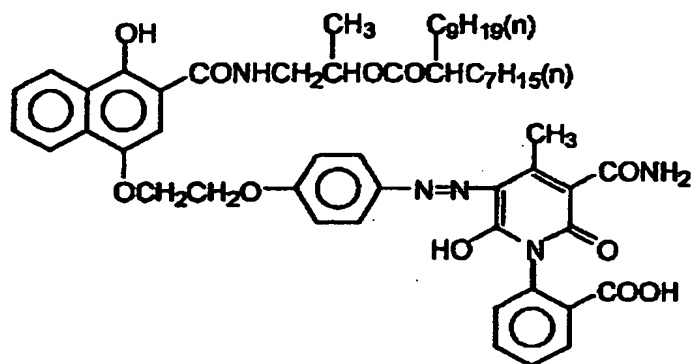
ExC-4



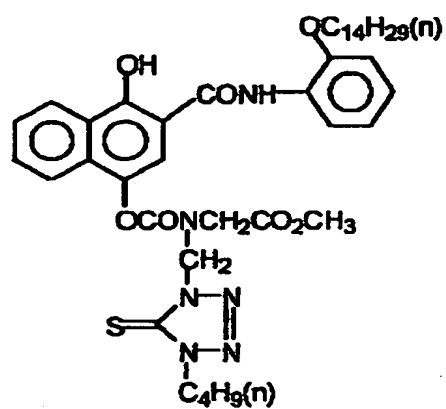
【0239】

【化 4 4】

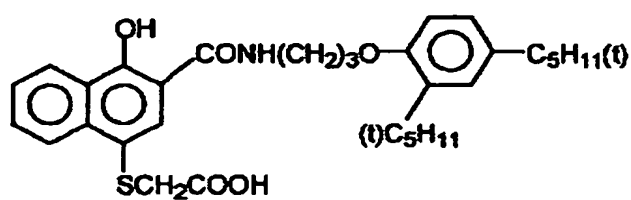
ExC-5



ExC-6



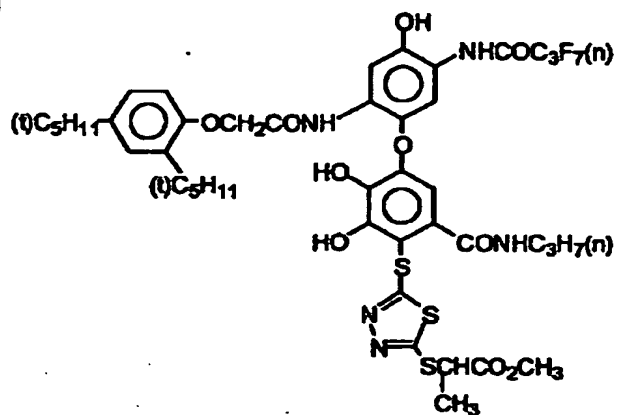
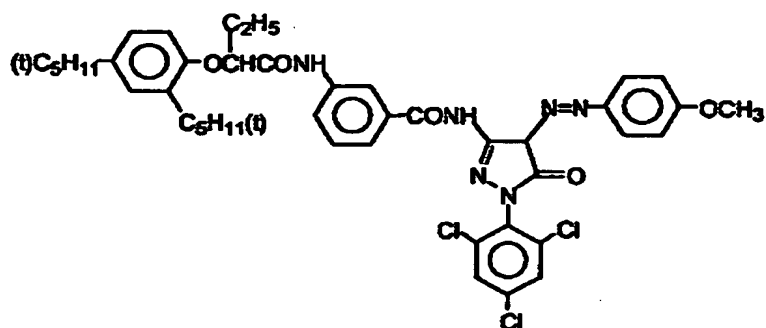
ExC-7



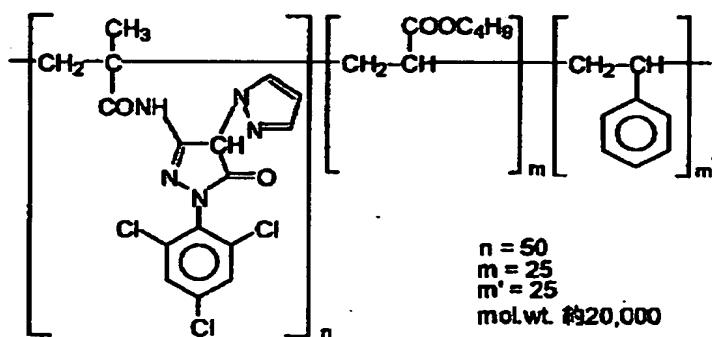
【 0 2 4 0】

【化 4 5】

Exc-8

**ExM-1**

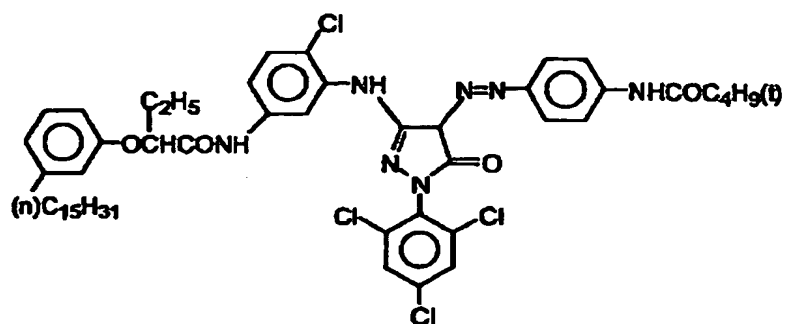
ExM-2



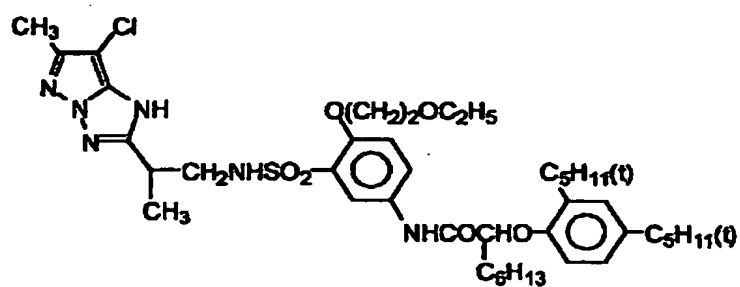
【 0 2 4 1 】

【化 4 6】

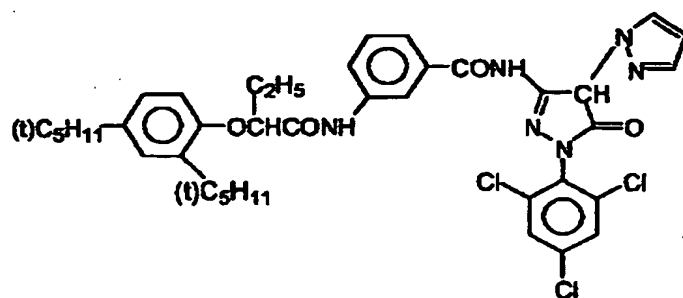
ExM-3



ExM-4



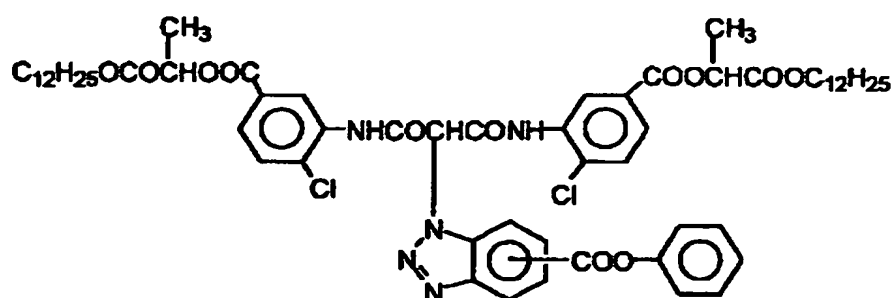
ExM-5



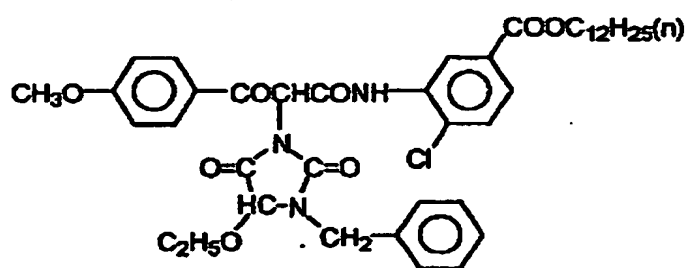
【 0 2 4 2 】

【化 4 7】

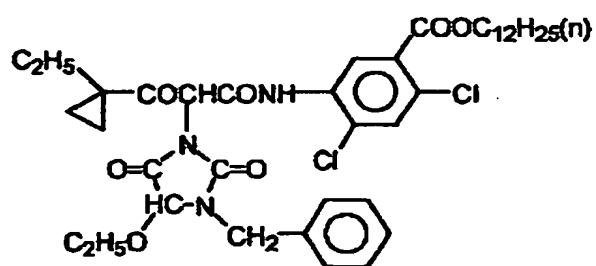
ExY-1



ExY-2



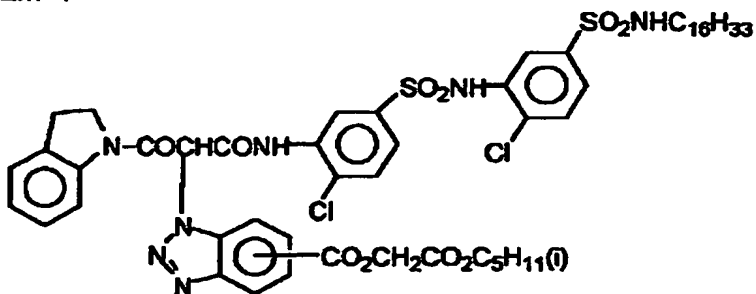
ExY-3



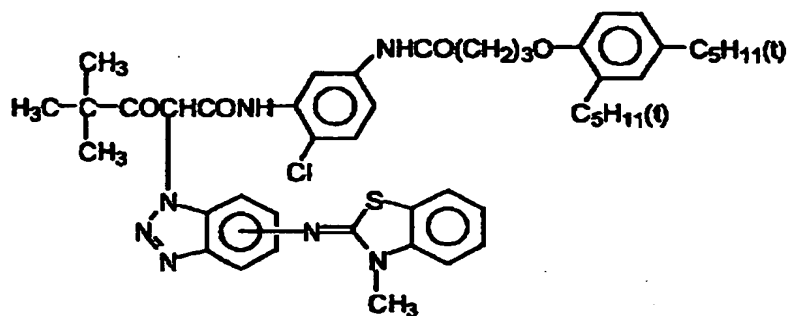
【 0 2 4 3 】

【化 4 8】

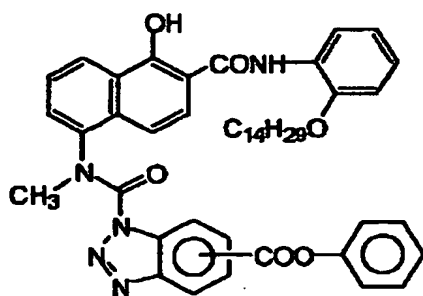
ExY-4



ExY-5



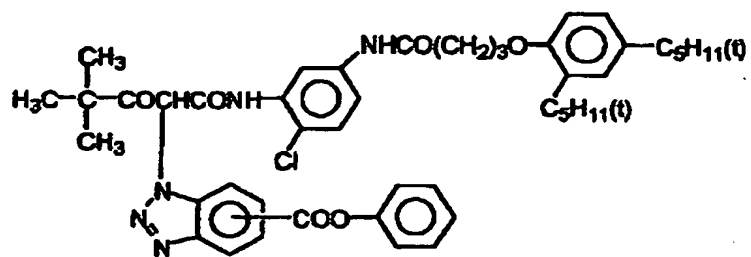
ExG-1



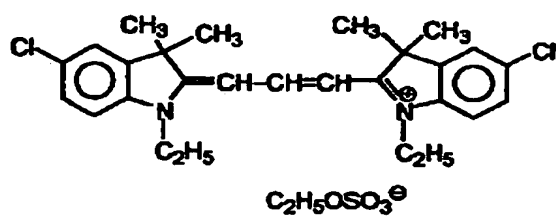
【 0 2 4 4 】

【化 49】

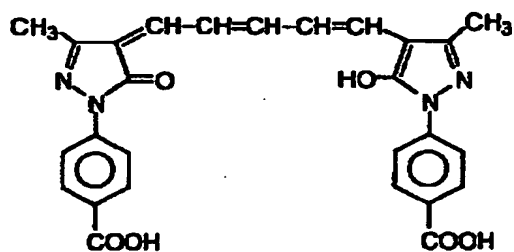
ExY-8



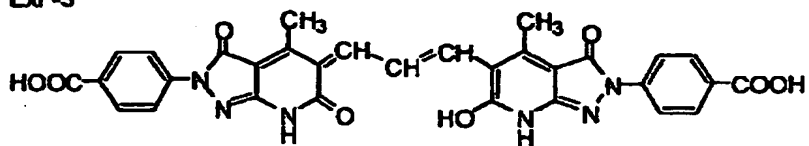
ExF-1



ExF-2



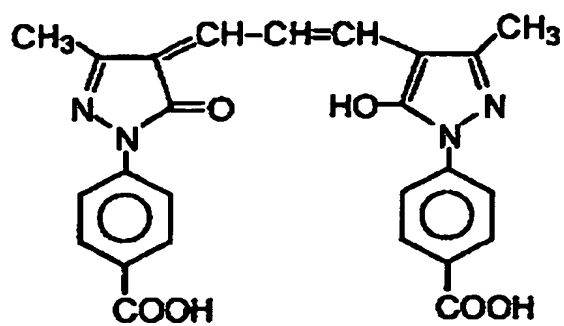
ExF-3



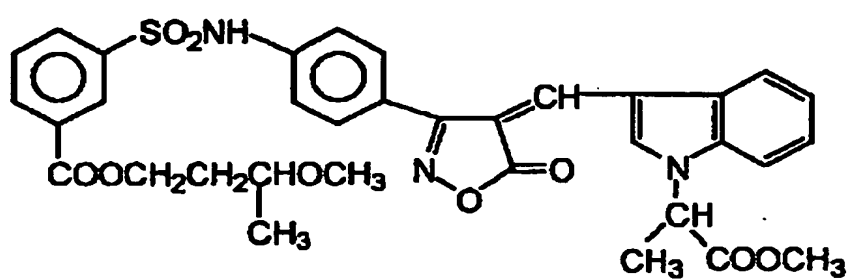
【 0 2 4 5 】

【化 5 0】

ExF-4



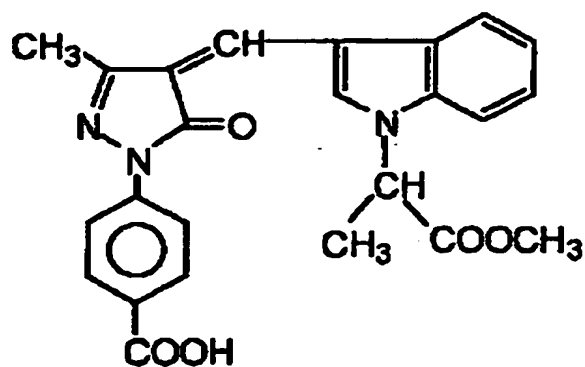
ExF-5



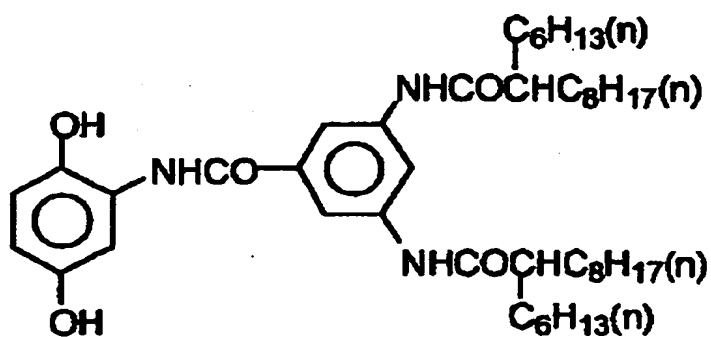
【 0 2 4 6】

【化 51】

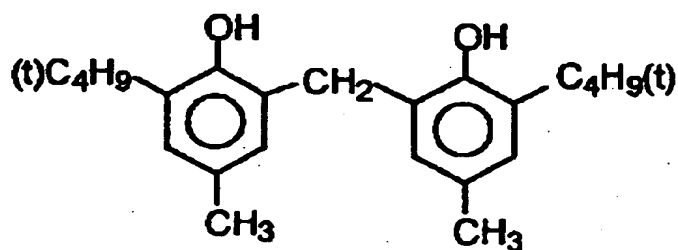
ExF-6



Cpd-1



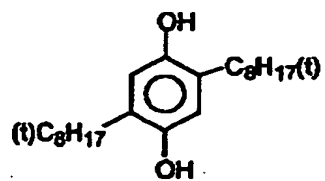
Cpd-2



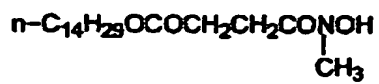
【0247】

【化 5 2】

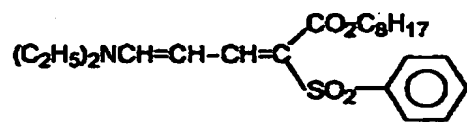
Cpd-3



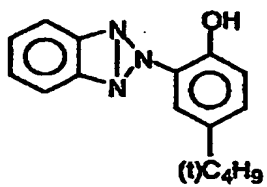
Cpd-4



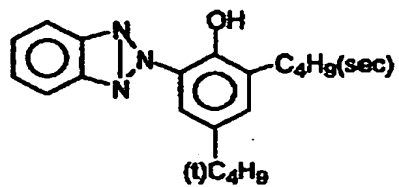
UV-1



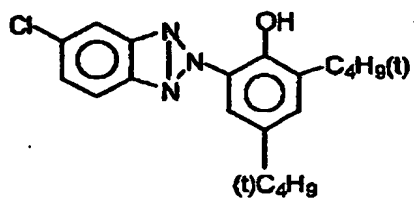
UV-2



UV-3



UV-4

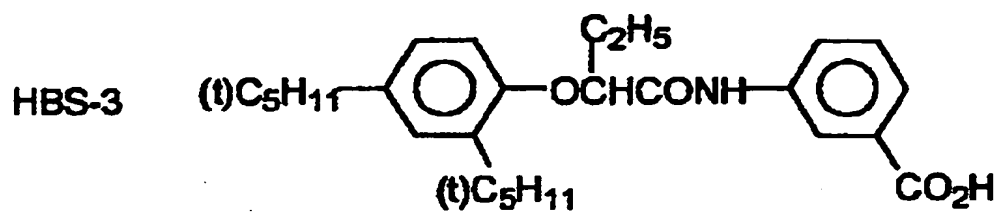


【 0 2 4 8 】

【化 53】

HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n-ブチルフタレート

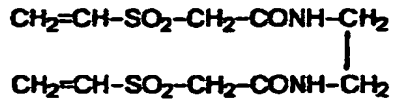


HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

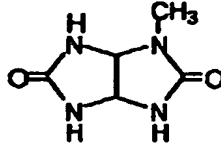
【 0 2 4 9 】

【化 54】

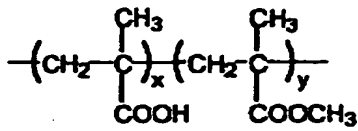
H-1



S-1

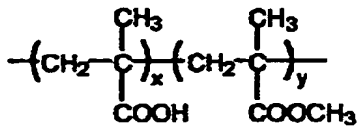


B-1



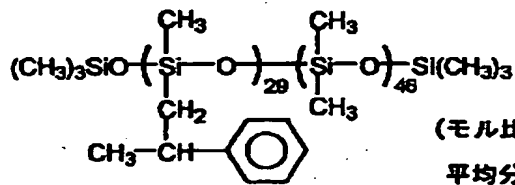
$x/y=10/90$ (重量比)
平均分子量：約35,000

B-2



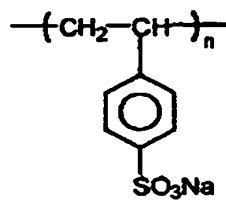
$x/y=40/60$ (重量比)
平均分子量：約20,000

B-3



(モル比)
平均分子量：約8,000

B-4

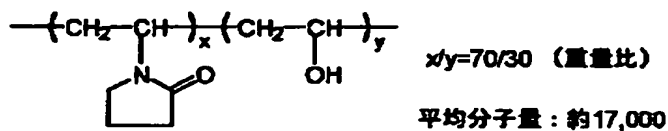


平均分子量：約750,000

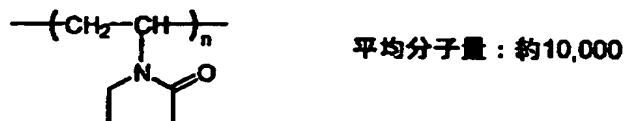
【0250】

【化 5 5】

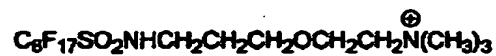
B-5



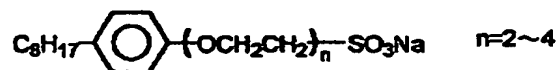
B-6



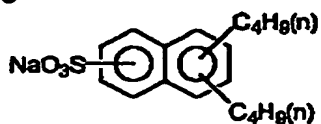
W-1



W-2



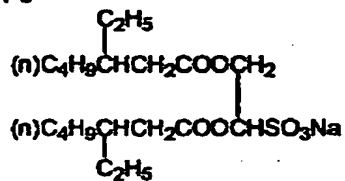
W-3



W-4



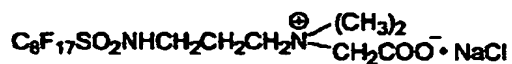
W-5



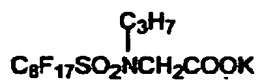
W-6



W-7



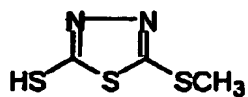
W-8



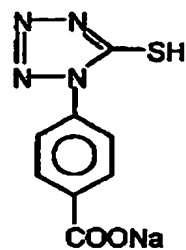
【0 2 5 1】

【化 56】

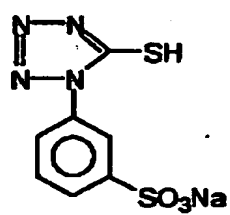
F-1



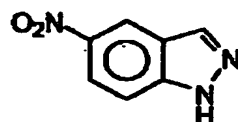
F-2



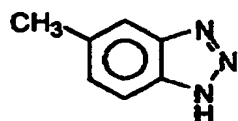
F-3



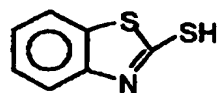
F-4



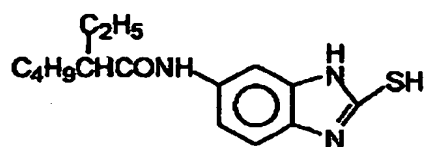
F-5



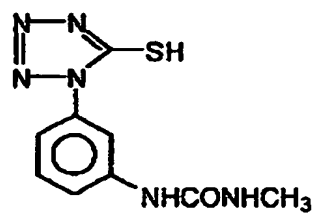
F-6



F-7



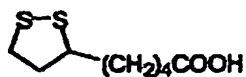
F-8



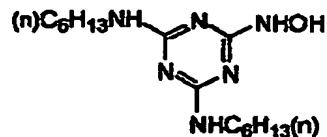
【0252】

【化 57】

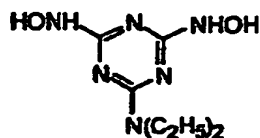
F-9



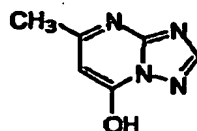
F-10



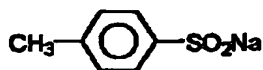
F-11



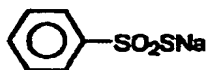
F-12



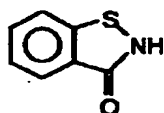
F-13



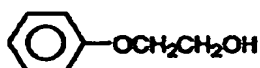
F-14



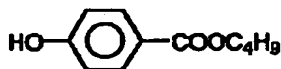
F-15



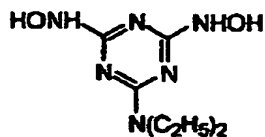
F-16



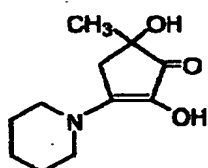
F-17



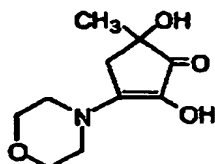
F-18



F-19



F-20



【0253】

試料の評価法は以下の通り。富士フイルム（株）製ゼラチンフィルターSC-39（カットオフ波長が390nmである長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。現像は富士写真フイルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このFP-360Bは

発明協会公開技法 9 4 - 4 9 9 2 号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

| 工程 | 処理時間 | 処理温度 | 補充量* | タンク容量 |
|--------|-------|--------|-----------|----------|
| 発色現像 | 3分 5秒 | 37.8 ℃ | 20 ミリリットル | 11.5リットル |
| 漂 白 | 50秒 | 38.0 ℃ | 5 ミリリットル | 5リットル |
| 定着 (1) | 50秒 | 38.0 ℃ | — | 5リットル |
| 定着 (2) | 50秒 | 38.0 ℃ | 8 ミリリットル | 5リットル |
| 水 洗 | 30秒 | 38.0 ℃ | 17 ミリリットル | 3リットル |
| 安定 (1) | 20秒 | 38.0 ℃ | — | 3リットル |
| 安定 (2) | 20秒 | 38.0 ℃ | 15 ミリリットル | 3リットル |
| 乾 燥 | 1分30秒 | 60.0 ℃ | | |

* 補充量は感光材料 3 5 m m 幅 1 . 1 m 当たり (2 4 E x . 1 本相当)

安定液及び定着液は (2) から (1) への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴 (2) へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 3 5 m m 幅 1 . 1 m 当たりそれぞれ 2 . 5 ミリリットル、2 . 0 ミリリットル、2 . 0 ミリリットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で 100 cm^2 、漂白液で 120 cm^2 、その他の処理液は約 100 cm^2 であった。

以下に処理液の組成を示す。

| (発色現像液) | タンク液 (g) | 補充液 (g) |
|----------------------------|------------|-----------|
| ジエチレントリアミン五酢酸 | 3 . 0 | 3 . 0 |
| カテコール- 3 , 5 - ジスルホン酸 | | |
| ジナトリウム | 0 . 3 | 0 . 3 |
| 亜硫酸ナトリウム | 3 . 9 | 5 . 3 |
| 炭酸カリウム | 3 9 . 0 | 3 9 . 0 |
| ジナトリウム-N , N - ビス (2 - スル | | |

| | | |
|---|-----------|-----------|
| ホナートエチル) ヒドロキシルアミン | 1. 5 | 2. 0 |
| 臭化カリウム | 1. 3 | 0. 3 |
| 沃化カリウム | 1. 3 m g | — |
| 4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3 a, 7-テトラザインデン | 0. 0 5 | — |
| ヒドロキシルアミン硫酸塩 | 2. 4 | 3. 3 |
| 2-メチル-4-[N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン硫酸塩 | 4. 5 | 6. 5 |
| 水を加えて | 1. 0 リットル | 1. 0 リットル |
| p H (水酸化カリウムと硫酸にて調整) | 10. 0 5 | 10. 1 8 |
| (漂白液) | タンク液 (g) | 補充液 (g) |
| 1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二 鉄アンモニウム-水塩 | 1 1 3 | 1 7 0 |
| 臭化アンモニウム | 7 0 | 1 0 5 |
| 硝酸アンモニウム | 1 4 | 2 1 |
| コハク酸 | 3 4 | 5 1 |
| マレイン酸 | 2 8 | 4 2 |
| 水を加えて | 1. 0 リットル | 1. 0 リットル |
| p H [アンモニア水で調整] | 4. 6 | 4. 0 |

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の5対95 (容量比) 混合液。

【0254】

(p H 6. 8)

(定着 (2))

| | | |
|---------------|------------|------------|
| チオ硫酸アンモニウム水溶液 | 240 ミリリットル | 720 ミリリットル |
| (750 g/リットル) | | |

| | | |
|------------------|---|-----|
| イミダゾール | 7 | 2 1 |
| メタンチオスルホン酸アンモニウム | 5 | 1 5 |

| | | |
|-------------------|---------|---------|
| メタンスルフィン酸アンモニウム | 10 | 30 |
| エチレンジアミン四酢酸 | 13 | 39 |
| 水を加えて | 1.0リットル | 1.0リットル |
| pH [アンモニア水、酢酸で調整] | 7.4 | 7.45 |

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂（ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B）と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂（同アンバーライトIR-400）を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム150mg/リットルを添加した。この液のpHは6.5～7.5の範囲にあった。

| | | |
|-------|------------|--------|
| (安定液) | タンク液、補充液共通 | (単位 g) |
|-------|------------|--------|

| | |
|-------------------|------|
| p-トルエンスルフィン酸ナトリウム | 0.03 |
|-------------------|------|

| | |
|---------------------------|-----|
| ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル | 0.2 |
|---------------------------|-----|

(平均重合度10)

| | |
|---------------------------|------|
| 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム | 0.10 |
|---------------------------|------|

| | |
|--------------------|------|
| エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 | 0.05 |
|--------------------|------|

| | |
|--------------|-----|
| 1,2,4-トリアゾール | 1.3 |
|--------------|-----|

| | |
|-----------------------------------|------|
| 1,4-ビス(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン | 0.75 |
|-----------------------------------|------|

| | |
|-------|---------|
| 水を加えて | 1.0リットル |
|-------|---------|

| | |
|----|-----|
| pH | 8.5 |
|----|-----|

【0255】

単位面積当たりの光吸収強度の測定は実施例1と同様に行った。結果を表3に示した。

【0256】

【表 3】

表 3

| | 試料 | 色素 | 光吸収 強度 ¹⁾ | 感度 ²⁾ (F+0.2) | 階調 ²⁾ (F+0.2~F+1.2) |
|------|-----|-----|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 本発明 | 101 | I-4 | 132 | 164 | 120 |
| 比較例1 | 102 | H-1 | 52 | 100 | 100 |
| 比較例2 | 103 | H-2 | 105 | 89 | 75 |

1) 200粒子の平均の光吸収強度。

2) 感度は、イエロー発色の被り+0.2の濃度を示す光量の逆数。階調は被り+0.2と被り+1.2を示す光量の比の逆数。いずれも試料102を100としたときの値。

【 0 2 5 7 】

表中の光吸収強度、 A_{max} の50% の間隔および10nmの波長範囲に吸収極大波長がある粒子の割合は乳剤A-1からA-3を顕微分光法で測定した際の値を示した。また感度および階調は試料101から103のイエロー発色濃度測定より求めた。本発明により、高感硬調化できることが明らかとなった。

【 0 2 5 8 】

実施例 3

(1) 乳剤の調製

平均分子量15000のゼラチンを含む水溶液（水1200ml、ゼラチン7.5g、KBr4.5gを含む）を30℃に保って攪拌しながら、1.9M $AgNO_3$ 水溶液と1.9M KBr水溶液を2.5ml/minで70秒間のダブルジェット法により添加して平板状粒子の核を得た。この乳剤のうち400mlを種晶とし、これに不活性ゼラチン水溶液650ml（ゼラチン20g、KBr1.2gを含む）を添加して75℃に昇温し、40分間熟成した。そして、 $AgNO_3$ 水溶液（ $AgNO_3$ 1.7gを含む）を1分30秒間かけて添加し、続いて NH_4NO_3 （50wt%）水溶液7.0mlと NH_3 （25wt%）7.0mlを添加し、さらに40分間熟成した。

【 0 2 5 9 】

次に乳剤を HNO_3 (3N) で pH 7 にして KBr 1.0 g を添加した後、1.9 M AgNO_3 水溶液 366.5 ml と KBr 水溶液を、続いて 1.9 M AgNO_3 水溶液 53.6 ml と KBr (KI を 33.3 mol%) 水溶液を、そして、1.9 M AgNO_3 水溶液 160.5 ml と KBr 水溶液を pAg を 7.9 に保ちながら添加して、乳剤 1 を得た。

【 0 2 6 0 】

得られた乳剤 1 は、中間殻にヨウ化銀含有率がもっとも高い領域を有する三重構造粒子であり、アスペクト比の平均が 2.8 であり、アスペクト比 3 以上の平板状粒子の全投影面積に占める割合は 26% であった。粒子サイズの変動係数は 7% であり、粒子サイズの平均は球相当径で $0.98 \mu\text{m}$ であった。乳剤 1 を通常のフローキュレーション法により脱塩後、銀 1 mol に対して増感色素を添加し、その存在下で金、硫黄、セレン増感を最適に行った。

【 0 2 6 1 】

(2) 塗布試料の作成

(3) 下塗り層を設けてあるトリアセチルセルロースフィルム支持体に、表 4 に示すような乳剤層及び保護層を塗布し、試料 101 ~ 103 を作成した。

【 0 2 6 2 】

【表 4】

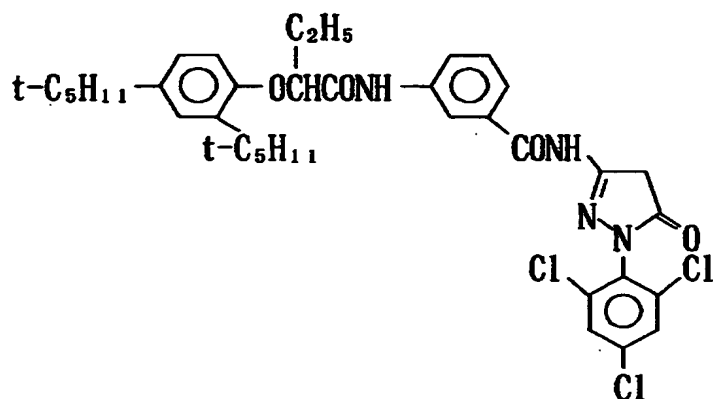
表 4 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

・乳剤……乳剤 1 (使用色素は表 5 参照)

(銀 2. 1×10^{-2} モル/ m^2)

・カプラー (1. 5×10^{-3} モル/ m^2)



・トリクレジルフォスフェート (1. 10 g/ m^2)

・ゼラチン (1. 30 g/ m^2)

(2) 保護層

・2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-

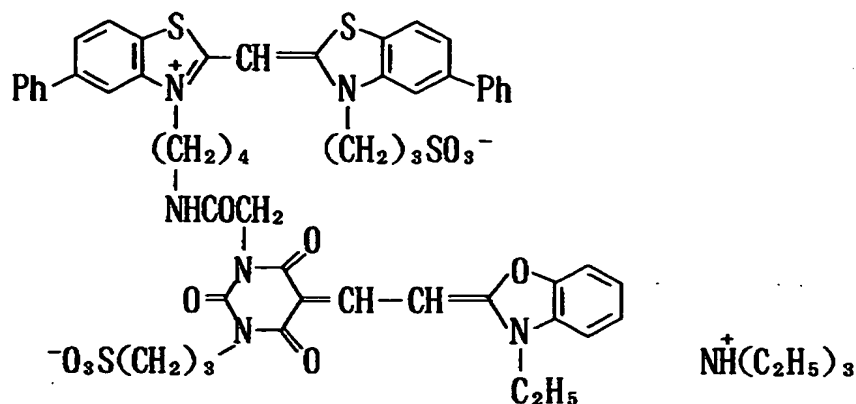
トリアジンナトリウム塩 (0. 08 g/ m^2)

・ゼラチン (1. 80 g/ m^2)

【0 2 6 3】

【化 5 8】

比較色素H-3



【0 2 6 4】

これらの試料にセンシトメトリ用露光（1 / 1 0 0 秒）を与え、下記のカラー現像処理を行った。

処理方法

| 工程 | 処理時間 | 処理温度 | 補充量 | タンク容量 |
|------|-----------|-------|-------------|----------|
| 発色現像 | 2 分 4 5 秒 | 3 8 ℃ | 3 3 m l | 2 0 リットル |
| 漂 白 | 6 分 3 0 秒 | 3 8 ℃ | 2 5 m l | 4 0 リットル |
| 水 洗 | 2 分 1 0 秒 | 2 4 ℃ | 1 2 0 0 m l | 2 0 リットル |
| 定 着 | 4 分 2 0 秒 | 3 8 ℃ | 2 5 m l | 3 0 リットル |
| 水洗 1 | 1 分 0 5 秒 | 2 4 ℃ | (2) から (1) | 1 0 リットル |

への向流配管方式

| | | | | |
|------|-----------|-------|-------------|----------|
| 水洗 2 | 1 分 0 0 秒 | 2 4 ℃ | 1 2 0 0 m l | 1 0 リットル |
| 安 定 | 1 分 0 5 秒 | 3 8 ℃ | 2 5 m l | 1 0 リットル |
| 乾 燥 | 4 分 2 0 秒 | 5 5 ℃ | | |

補充量は 3 5 m m 幅 1 m 長さあたり

次に処理液の組成を記す。

(発色現像液)

母液 (g) 補充液 (g)

ジエチレントリアミン 5 酢酸

1. 0 1. 1

1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸

3. 0 3. 2

| | | |
|--|---------|---------|
| 亜硫酸ナトリウム | 4.0 | 4.4 |
| 炭酸カリウム | 30.0 | 37.0 |
| 臭化カリウム | 1.4 | 0.7 |
| 沃化カリウム | 1.5mg | — |
| ヒドロキシルアミン硫酸塩 | 2.4 | 2.8 |
| 4-〔N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ〕-2- メチルアニリン硫酸塩 | 4.5 | 5.5 |
| 水を加えて | 1.0リットル | 1.0リットル |
| pH | 10.05 | 10.05 |
| (漂白液) | 母液 (g) | 補充液 (g) |
| エチレンジアミン4 酢酸第2鉄ナトリウム3水塩 | 100.0 | 120.0 |
| エチレンジアミン4 酢酸2ナトリウム塩 | 10.0 | 11.0 |
| 臭化アンモニウム | 140.0 | 160.0 |
| 硝酸アンモニウム | 30.0 | 35.0 |
| アンモニア水 (27%) | 6.5ml | 4.0ml |
| 水を加えて | 1.0リットル | 1.0リットル |
| pH | 6.0 | 5.7 |
| (定着液) | 母液 (g) | 補充液 (g) |
| エチレンジアミン4 酢酸ナトリウム塩 | 0.5 | 0.7 |
| 亜硫酸ナトリウム | 7.0 | 8.0 |
| 重亜硫酸ナトリウム | 5.0 | 5.5 |
| チオ硫酸アンモニア水 (70%) | 170.0ml | 200.0ml |
| 水を加えて | 1.0リットル | 1.0リットル |
| pH | 6.7 | 6.6 |
| (安定液) | 母液 (g) | 補充液 (g) |
| ホルマリン | 2.0ml | 3.0ml |
| ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル エーテル (平均重合度10) | 0.3 | 0.45 |
| エチレンジアミン4 酢酸2ナトリウム塩 | 0.05 | 0.08 |

水を加えて

1.0リットル

1.0リットル

pH

5.8-8.0

5.8-8.0

【0265】

処理済の試料を緑色フィルターで濃度測定し、フレッシュ感度、かぶりを評価した。

感度はかぶり濃度より0.2高い濃度を与える露光量の逆数で定義し、各資料の感度は試料101の値を100とした相対値で表した。各試料に使用した乳剤およびメチン化合物と各試料の感度の結果を表5に示す。

【0266】

【表5】

表5

| 試料 | 色素 | 光吸収強度 ¹⁾ | 発色団の吸着層数 | 吸収スペクトルの半値幅／nm | 感度(F+0.2) |
|-----|---------|---------------------|----------|----------------|-----------|
| 101 | 比較H-1 | 89 | 0.9 | 135 | 100基準 |
| 102 | 比較H-3 | 135 | 1.6 | 120 | 82 |
| 103 | 本発明I-17 | 188 | 1.9 | 115 | 155 |

1) 200粒子の平均の光吸収強度。

【0267】

表5より本発明の化合物は高感度であることがわかる。

実施例4

実施例1および2と同様な比較を、特開平8-29904号の実施例5のカラーネガ感材の系、特開平7-92601号、同11-160828号の実施例1のカラー反転感材の系、特開平6-347944号の実施例1のカラーペーパーの系、特開平8-122954号の実施例1のX線感材の系、特願平11-89801号の実施例1のインスタント感材の系、特願2000-89436号の実施例1の熱現像感材の系、特開平8-292512号の実施例1の印刷感材の系

、で評価して行った。その結果、実施例 1 と同様の結果が得られ、同様に有用であることがわかった。

【 0 2 6 8 】

【発明の効果】

本発明の実施例から、本発明の化合物を用いることにより高感硬調なハロゲン化銀写真感材を得ることが出来る。

【書類名】 要約書

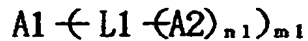
【要約】

【課題】 高感度なハロゲン化銀写真感光材料及びそれに用いられる化合物を提供する。

【解決手段】 一般式（１）で表される化合物及び該化合物を含有するハロゲン化銀写真感光材料。

一般式（１）

【化１】



式中、A1は第１の発色団を、A2は第２の発色団を表すが、少なくともA1またはA2の１つ以上はメチン鎖に関する幾何異性体が励起状態において異性化しない。L1は連結基または単結合を表す。n 1、m 1は各々１から５までの整数である。

【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

| | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月14日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| 氏 名 | 富士写真フイルム株式会社 |